

# Trabalho de conclusão de curso

## **AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES GEOQUÍMICAS EM AMBIENTES SUBTERRÂNEOS, CAUSADAS POR DERRAMAMENTOS DE MISTURAS ENTRE BIOCOMBUSTÍVEIS E COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**

**Jean Garcia Junkes**

**Orientador**

**Professor Doutor Henry Xavier Corseuil**

**2012/1**



**Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC**  
**Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

Jean Garcia Junkes

**AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES GEOQUÍMICAS EM  
AMBIENTES SUBTERRÂNEOS, CAUSADAS POR  
DERRAMAMENTOS DE MISTURAS ENTRE  
BIOCOMBUSTÍVEIS E COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Universidade Federal de  
Santa Catarina para Conclusão do  
Curso de Graduação em Engenharia  
Sanitária e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier  
Corseuil

Florianópolis

2012



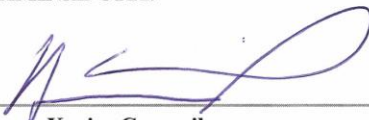
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

**AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES GEOQUÍMICAS EM AMBIENTES  
SUBTERRÂNEOS, CAUSADAS POR DERRAMAMENTOS DE MISTURAS ENTRE  
BIOCOMBUSTÍVEIS E COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**

**JEAN GARCIA JUNKES**

**Trabalho submetido a banca examinadora como parte  
dos requisitos para conclusão do curso de Graduação  
em Engenharia Sanitária e Ambiental – TCC II**

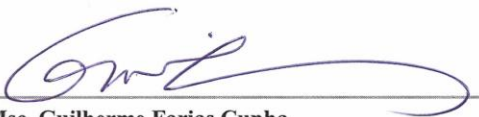
**BANCA EXAMINADORA:**



**Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil  
(Orientador)**



**Eng. Dra. Helen Simone Chiaranda Lazzarin  
Laboratório Remas**



**Eng. Msc. Guilherme Farias Cunha  
Universidade Federal de Santa Catarina**

**FLORIANÓPOLIS-SC  
AGOSTO/2012**



## AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à Deus por me proporcionar o encontro e a convivência das pessoas que citarei a seguir.

Aos meus pais Hamilton e Lúcia por tudo, absolutamente tudo o que têm feito por mim; por todas as vezes que se privaram dos seus prazeres para ver minha felicidade.

Aos meu avós Hilda, Egídio, e especialmente Vendelino e Julita, com quem tive o privilégio de possuir um convívio mais longo.

À mana (Bruna), pessoa que sempre me espelhei, tentar seguir seus passos é minha principal motivação, é um orgulho ser seu irmão.

À Léla (Manoella Medeiros) que esteve ao meu lado nesta jornada desde o cursinho pré-vestibular, e que durante estes anos de faculdade foi uma das pessoas mais importantes, e umas das pessoas que mais me apoiaram durante o cumprimento desta etapa.

Ao meu orientador Henry Xavier Corseuil pela oportunidade de ingresso no Laboratório Remas e pela confiança no meu trabalho.

Ao professor Guilherme Farias Cunha por todos os ensinamentos em sala de aula, por ter aceito o convite de fazer parte da banca e pela imensa ajuda e orientação durante o estágio obrigatório.

À toda equipe Remas pelo aprendizado, suporte e amizade durante os últimos anos. Inúmeras pessoas passaram pelo laboratório neste período, e todos me acrescentaram algo especial, não só profissionalmente mas também pessoalmente. Agradeço em especial à Suhita Ramos, Alexandre Daniel Scheidt e Daniele Pezzini pela companhia na mesma sala.

À doutora Helen Simone Chiaranda Lazzarin por aceitar fazer parte da banca, mas especialmente por toda a orientação, dedicação e companheirismo. Foi muito especial trabalhar ao seu lado durante os últimos 3 anos, aprendi e amadureci muito profissionalmente durante este período. Espero corresponder à altura dos seus ensinamentos neste trabalho.





*“A alegria de ver e entender é o mais  
perfeito dom da natureza”*

(Albert Einstein)



## RESUMO

Com a crescente preocupação em relação à qualidade ambiental, muito se tem feito em todas as áreas para minimizar os impactos causados pelas atividades humanas ao meio ambiente. Para isto, uma das alternativas encontradas foi o desenvolvimento de combustíveis renováveis ou biocombustíveis, como etanol e biodiesel, por exemplo. O etanol é um álcool (etílico), de forma molecular  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  que pode ser originado a partir da cana-de-açúcar, já o biodiesel é um combustível renovável obtido pela transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais. Estes combustíveis podem ser utilizados como combustível puro ou também misturados ao combustíveis derivados de petróleo. Compreender a inter-relação destes combustíveis e de suas misturas com combustíveis fósseis, no meio ambiente, é de extrema importância, uma vez que derramamentos subsuperficiais constituem as principais fontes de contaminação das águas subterrâneas. Assim, este estudo consiste na avaliação de duas áreas experimentais, E24 e B20, onde foram liberados de forma controlada, respectivamente, 100L das misturas E24 (24% de etanol com 76% de gasolina) e B20 (20% de biodiesel de soja com 80% de óleo diesel). As áreas E24 e B20 são formadas respectivamente por 45 e 47 poços de monitoramento com 5 níveis de amostragem cada. Durante as coletas de amostras, parâmetros físico-químicos como pH, potencial de oxidação-redução, oxigênio dissolvido e temperatura, foram analisados em campo através do *Flow Cell*, modelo MP20. Em laboratório, foram feitas análises de ânions ( $\text{NO}_3^{-3}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ) por cromatografia iônica em um cromatógrafo *Dionex* (modelo ICS-1000) equipado com detector de condutividade iônica. Os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) foram analisados em um cromatógrafo a gás HP (*Hewlett Packard*), modelo 6890 – série II. Em relação à área E24, o experimento iniciou em 1998 e toda a área já foi remediada, portanto todas as coletas e análises da água subterrânea já haviam sido feitas antes do início deste trabalho, para esta área utilizou-se portanto o dados pertencentes ao banco de dados do Laboratório Remas. De maneira geral ambos os experimentos apresentaram comportamentos semelhantes à literatura, tanto no B20 como no E24 observou-se uma degradação preferencial dos biocombustíveis em relação aos compostos monoaromáticos, no entanto a diferença de solubilidades entre etanol e biodiesel ocasionou diferentes alterações no ambiente subterrâneo. No E24, os BTEX migraram mais e apresentaram uma concentração maior na água subterrânea do que no B20. Nas duas



áreas a presença de acetato no meio retardou a degradação dos compostos monoaromáticos (BTEX), e embora o comportamento do acetato e dos BTEX tenha sido similar em ambas as áreas, a maior biodisponibilidade do etanol no meio proporcionou também valores de acetato muito superiores aos encontrados no B20.

**Palavras-chave:** Água subterrânea, biorremediação, combustíveis fósseis, biocombustíveis, etanol e biodiesel.



## ABSTRACT

Because the increasing concerns about environmental quality, several works have been done to minimizing the human impacts in the environmental. For this purpose one alternative was the development of renewable fuels or biofuels, such as ethanol and biodiesel. The ethanol is an alcohol (ethylic) with the molecular form  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  and can be made from sugar-cane, on the other hand biodiesel is a renewable fuel obtained by transesterification of vegetables oils and animals fats. These both biofuels may be used as a pure fuel or blended with petroleum fuels. Therefore understand the interaction of these fuels and the blend behavior in the environment is extremely important, since the fuels leaking is the main contamination source in the subsurface. Thus this study assesses two experimental areas, E24 and B20, where occurred a controlled releases of E24 (24% ethanol and 74% gasoline) and B20 (20% of biodiesel and 80% of diesel). The areas E24 and B20 have 45 and 47 monitoring wells respectively, with 5 sampling levels each. During the groundwater sampling, parameters as pH, redox potential, dissolved oxygen and temperature were analyzed in the field by *Flow Cell*, model MP20. The analyses of anions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were made in the laboratory by ion chromatography using the chromatograph *Dionex* (model ICS-1000). The BTEX compounds (benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes) were analyzed in a gas chromatograph HP (*Hewlett Packard*), model 6890 – serial II (concerning to area E24, all analyses were done before the beginning of this study). Basically the both experiments behaved as the literature, in the E24 and B20 the biofuels were degraded before the monoaromatics compounds, however the solubility difference between ethanol and biodiesel implied in different geochemical alterations in the groundwater. In the E24 the BTEX migrated further and showed higher concentration than B20. In both experiments the acetate presence inhibited the BTEX biodegradation. Although the acetate and BTEX behavior were similar in the both areas, the greater bioavailability of ethanol provided acetate values much higher than in the B20.

**Keywords:** Groundwater, bioremediation, petroleum fuels, biofuels, ethanol and biodiesel.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural dos principais componentes do biodiesel..	5
Figura 2 - Reação de transesterificação para a formação do biodiesel....	5
Figura 3 - Fórmula estrutural do etanol.....	6
Figura 4 - Fórmula estrutural dos compostos do grupo BTEX.....	7
Figura 5 - Rotas do processo metanogênico de biodegradação.....	16
Figura 6 - Localização das áreas de estudo E24 e B20.....	18
Figura 7 - Disposição dos poços no experimento E24.....	19
Figura 8 - Disposição dos poços no experimento B20.....	20
Figura 9 - Potencial de oxidação redução para vários receptores de elétrons.....	25
Figura 10 - Variação do potencial de oxidação-redução pela profundidade ao longo do tempo no poço P4 da área E24 e no poço PM09 da área B20.....	26
Figura 11 - Variação a acidez pela profundidade ao longo do tempo no poço P4 da área E24 e no poço PM09 da área B20.....	28
Figura 12 - Variação das concentrações de acetato pela profundidade ao longo do tempo no poço P4 da área E24 e no poço PM09 da área B20.....	29
Figura 13 - Variação do pH ao longo do tempo no poço P4 da área E24 e no poço PM09 da área B20.....	30
Figura 14 - Comportamentos dos diferentes biocombustíveis na água subterrânea, em relação ao tempo (t): A) Etanol (solúvel, fonte móvel de contaminação); B) Biodiesel (pouco solúvel, fonte fixa de contaminação).....	32

Figura 15 - Concentrações de benzeno e tolueno ao longo do tempo no nível 2 metros do poço PM09 na área B20.....	33
Figura 16 - Concentrações de benzeno e tolueno ao longo do tempo no nível 2 metros do poço P4 na área E24.....	34
Figura 17 - Maiores distâncias alcançadas pelos BTEX ao longo do tempo nos níveis 2 e 3 metros do poço PM09 na área B20, e nos níveis 2 e 2,5 metros do poço P4 na área E24.....	35
Figura 18 - Concentrações de acetato e BTEX ao longo do tempo no nível 2 metros do poço PM09 na área B20.....	36
Figura 19 - Concentrações de acetato, BTEX e etanol ao longo do tempo no nível 2 metros do poço P4 na área E24.....	37
Figura 20 - Quantidade de acetato consumido, remanescente e total no nível 2 metros do poço PM09 na área B20.....	39
Figura 21 - Quantidade de acetato consumido, remanescente e total no nível 2 metros do poço P4 na área E24.....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos BTEX e dos principais HPAs.....	9
Tabela 2 - Comparação energética para a degradação de 1 mol de benzeno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) em condições aeróbias e anaeróbias.....	14
Tabela 3 - Produtos metabólicos e produtos finais da biodegradação do etanol.....	15
Tabela 4 - Reações da metanogênese hidrogenotrófica e acetoclástica.....	17
Tabela 5 - Data das coletas e poços analisados na área B20.....	21
Tabela 6 - Relações estequiométricas para o consumo de acetato.....	23



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1.CONTEXTUALIZAÇÃO .....	1
1.2.OBJETIVOS .....	3
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1.CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCOMBUTÍVEIS BIDIESEL E ETANOL .....	4
2.2.CONTAMINANTES ORIUNDOS DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS .....	6
2.3.BIODEGRADAÇÃO DAS MISTURAS ENTRE BIOCOMBUSTÍVEIS E COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS .....	10
2.3.1. Efeitos da presença do etanol na gasolina na degradação da Mistura etanol/gasolina.....	11
2.3.2. Efeitos da presença do biodiesel no diesel na degradação da mistura biodiesel/diesel .....	12
2.3.3. Restrições termodinâmicas nos processos de biodegradação.....	13
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>18</b>
3.1.EXPERIMENTO E24 .....	18
3.2.EXPERIMENTO B20 .....	19
3.3.PARÂMETROS INDICATIVOS DE BIODEGRADAÇÃO.....	21
3.4.ARMAZENAMENTO E TRATAMENTO DOS DADOS .....	22
<b>4. RESULTADOS.....</b>	<b>24</b>
4.1.PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	24
4.2.DIFERENÇAS NAS SOLUBILIDADES DOS BIOCOMBUSTÍVEIS.....	31
4.3.DEGRADAÇÃO PREFERENCIAL DOS BIOCOMBUSTÍVEIS.....	35
4.4.ACÚMULO DE ACETATO NO MEIO .....	38
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>41</b>
<b>RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>43</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>44</b>



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Diante da atual situação nacional e mundial de indisponibilidade de fontes hídricas superficiais de qualidade, a utilização de águas subterrâneas se consolida cada vez mais como uma importante fonte de abastecimento de água para consumo humano. Segundo SILVA (2003), o abastecimento público no Brasil proveniente de reservas subterrâneas corresponde a mais de 50% do total do abastecimento. Já no estado de São Paulo, 80% dos municípios são abastecidos parcialmente ou exclusivamente por este recurso (CETESB, 2010).

Dentro deste cenário a preocupação em relação à qualidade das águas subterrâneas é crescente, principalmente tendo em vista as diversas fontes possíveis de contaminação deste recurso. No meio rural, a utilização de pesticidas e fertilizantes na agricultura é uma atividade potencialmente poluidora. Por outro lado, na área urbana, atividades industriais diversas, aterros sanitários, depósitos subterrâneos de produtos químicos e vazamentos de combustíveis, são atividades contribuintes à redução da qualidade das águas no ambiente subterrâneo.

A contaminação das águas subterrâneas por combustíveis pode ocorrer desde a extração dos mesmos, passando pelo refinamento, transporte e armazenamento. No Brasil, de acordo com a ANP (2011), 38.235 postos estavam em operação no final do ano de 2010. Considerando que o armazenamento dos combustíveis nestes postos é feito em tanques subterrâneos, o vazamento de combustíveis é uma das causas mais comuns de contaminação da água subterrânea. Nos Estados Unidos, por exemplo, 501.723 vazamentos de combustíveis em tanques de armazenamento subterrâneos foram relatados até setembro de 2011 (USEPA, 2011).

A grande preocupação neste tipo de derramamento é em relação à saúde humana. Compostos constituintes de combustíveis fósseis como hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos (BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros orto, meta e para xilenos) e policíclicos aromáticos (HPA), possuem efeitos carcinogênicos e potencial para promover mutações no DNA humano (TOXNET, 2009; NETTO et al., 2000).

Paralelamente a este cenário e, combinando os fatores acima expostos com a escassez de recursos energéticos, tem-se intensificado

em todo o mundo uma política por desenvolvimento de fontes renováveis de energia. Dentre os combustíveis alternativos mais utilizados no transporte, destacam-se o biodiesel e o etanol. A produção de biodiesel se dá a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, já o etanol pode ser obtido a partir de açúcares ou amido (WORLDWATCH INSTITUTE, 2007).

Também conhecidos como combustíveis de queima limpa ou biocombustíveis, uma das principais vantagens ambientais da utilização destes é na esfera da poluição atmosférica. O etanol, por exemplo, reduz as emissões de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), gases responsáveis respectivamente pelo efeito estufa e chuvas ácidas. Já a utilização do biodiesel reduz em média 48% a emissão de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), 47% a emissão de material particulado (que penetra nos pulmões) e 67% a emissão de hidrocarbonetos (EPA, 2002).

Ambos os biocombustíveis, etanol e biodiesel, podem ser utilizados tanto puros como em misturas com combustíveis convencionais, gasolina e diesel, por exemplo. Além das vantagens ambientais, o etanol propicia um aumento na octanagem da gasolina e um melhor rendimento dos motores. A porcentagem da mistura entre etanol e gasolina é regulamentada no país pela Portaria nº678/2011, que fixa em 20% o percentual obrigatório de adição do álcool etílico anidro combustível (etanol) à gasolina (MAPA, 2011).

No Brasil, de acordo Resolução nº6/2009, a partir de 1º de janeiro de 2010, tornou-se obrigatória a adição mínima de 5%, em volume, de biodiesel ao óleo diesel comercial (CNPE, 2009). Nos Estados Unidos a adição de 20% de biodiesel ao diesel (B20) tem sido usada consideravelmente pela frota de veículos (WORLDWATCH INSTITUTE, 2007). Já na Europa uma adição de até 7% (B7) é permitida pelos padrões legais (EN590, 2009).

Etanol e biodiesel não apresentam compostos considerados tóxicos, como os aromáticos BTEX e HPAs; no entanto quando misturados com gasolina e diesel, respectivamente, a mistura passa a apresentar tais compostos. Desse modo, o etanol e o biodiesel se tornam importantes influentes no processo de contaminação de águas subterrâneas por misturas entre biocombustíveis e combustíveis fósseis.

Diversos trabalhos têm demonstrado a influência do etanol em um derramamento subterrâneo com gasolina. Em um primeiro momento a presença do etanol contribui para um maior comprimento da pluma de contaminação, uma vez que o etanol aumenta a concentração aquosa dos aromáticos por meio da co-solvência e, por ser preferencialmente biodegradado pelos microrganismos, acaba por retardar a biodegradação



dos compostos BTEX (CORSEUIL et al., 1998; CORSEUIL e FERNANDES, 1999; POWERS et al., 2001; ALVAREZ e HUNT, 2002; CORSEUIL et al., 2004; MACKAY et al., 2007).

Estudos de campo mais recentes revelaram que após a completa biodegradação do etanol, a biomassa remanescente passou a utilizar os BTEX como substrato principal, resultando em um aumento na cinética de biodegradação destes compostos (NUNES, 2006 e CORSEUIL et al. 2011).

De forma similar, um derramamento da mistura diesel e biodiesel também apresenta uma fração mais facilmente biodegradável, neste caso o biodiesel (ZHANG, 1998). A degradação termodinamicamente mais favorável do biodiesel pode retardar os processos de biodegradação dos compostos aromáticos presentes no diesel. Por outro lado, diferente do etanol, o biodiesel não é solúvel em água por isto se comporta como uma fonte fixa, e não migra com o fluxo da água subterrânea como o etanol. Além disto, na mistura biodiesel/diesel não se observa o aumento da solubilidade aquosa dos aromáticos por meio da co-solvência.

Portanto, entende-se que vazamentos subsuperficiais de misturas entre biocombustíveis e combustíveis fósseis são mais complexos do que aqueles que apresentam apenas um tipo de combustível. As alterações geoquímicas causadas no ambiente subterrâneo devido à presença dos biocombustíveis influenciarão diretamente os processos de biodegradação da mistura.

## 1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar as alterações geoquímicas na água subterrânea causadas por derramamentos de misturas de biocombustíveis (etanol ou biodiesel de soja) com combustíveis fósseis.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar como as alterações geoquímicas ocasionadas pela presença dos diferentes biocombustíveis influenciam a degradação dos compostos monoaromáticos em dois experimentos de campo contendo as misturas B20 (20% de biodiesel de soja e 80% de diesel) e E24 (24% de etanol e 76% de gasolina comum);
- Analisar a presença do subproduto metabólico acetato em ambos os experimentos e sua influência na concentração dos compostos monoaromáticos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCOMBUTÍVEIS BIODIESEL E ETANOL

Após a crise do petróleo em 1970 a introdução de biocombustíveis na matriz energética mundial ganhou notável importância, a utilização de óleos vegetais como combustível é conhecida desde o final do século XIX.

O biodiesel constitui-se de uma mistura de ésteres alquílicos obtidos de materiais graxos de origem vegetal (óleos) ou animal (gorduras); a proporção e quais ésteres compõem o biodiesel varia conforme a natureza da matéria-prima utilizada. Esta mistura de ésteres chamada biodiesel, é obtida através de uma reação química na presença de álcool, denominada de reação de transesterificação. Os álcoois utilizados na reação são de cadeia curta, metanol ou etanol, e o subproduto formado na reação é a glicerina ou glicerol (PARENTE, 2003 e BARNWAL & SHARMA, 2005).

As matérias-primas de maior destaque na produção de biodiesel no Brasil são a soja e a mamona, no entanto a escolha das matérias-primas normalmente varia conforme a disponibilidade em cada país. Óleos vegetais de colza, semente de girassol, palma e pinhão-mansão também são utilizados para produzir biodiesel (WORLDWATH INSTITUTE, 2007). As Figura 1 e Figura 2 representam, respectivamente, os principais componentes do biodiesel e sua reação de formação.

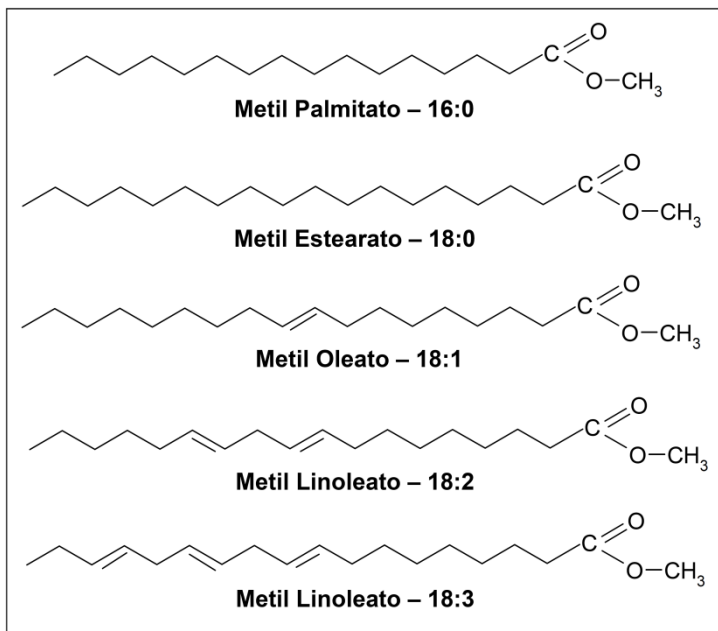


Figura 1 - Fórmula estrutural dos principais componentes do biodiesel.  
 Fonte: Representação extraída de Chiaranda, (2011).

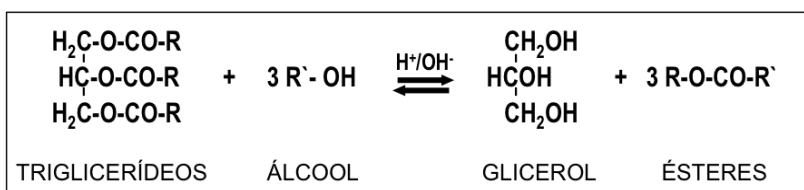
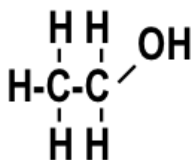


Figura 2 - Reação de transesterificação para a formação do biodiesel.

Outro biocombustível extremamente utilizado é o etanol, que também pode ser produzido a partir de diversas fontes vegetais, mas que apresentem uma grande proporção de açúcares simples, como cana de açúcar, beterraba e sorgo doce por exemplo. Além destes vegetais, cereais como milho e trigo, e a mandioca, também podem dar origem ao etanol. O processo de produção deste biocombustível se dá de maneira simples: após extraídos os açúcares dos vegetais e a manutenção dos mesmos em ambientes de baixo oxigênio, os açúcares naturalmente

fermentam em ácidos e álcoois, especialmente etanol (WORLDWATH INSTITUTE, 2007).

Ao contrário do biodiesel, que é composto por uma mistura de moléculas que variam dependendo do óleo inicial ou fonte de gordura usada para produzir o combustível, o etanol é na verdade uma molécula específica. O etanol é composto por dois átomos de carbono, cinco átomos de hidrogênio e uma hidroxila ( $C_2H_5OH$ ) (Figura 3).



ETANOL

Figura 3 - Fórmula estrutural do etanol.

## 2.2. CONTAMINANTES ORIUNDOS DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Os biocombustíveis tratados neste trabalho, biodiesel e etanol, não contém nenhum hidrocarboneto aromático ou clorado, entretanto, nas misturas com combustíveis fósseis passarão a apresentar diversos compostos aromáticos presentes na fração de petróleo da mistura.

Tanto as misturas de gasolina com etanol como a mistura diesel com biodiesel, apresentam os monoaromáticos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros orto, meta e para xileno, respectivamente) (Figura 4). Os BTEX são preocupantes no caso de derramamentos subterrâneos por serem altamente tóxicos aos seres humanos devido ao efeito carcinogênico, e também pela sua alta volatilidade e relativa alta solubilidade em água, que permitem que estes sejam rapidamente transportados através do solo ou água subterrânea (CHAPELLE 1993 e AFCEE, 1998).

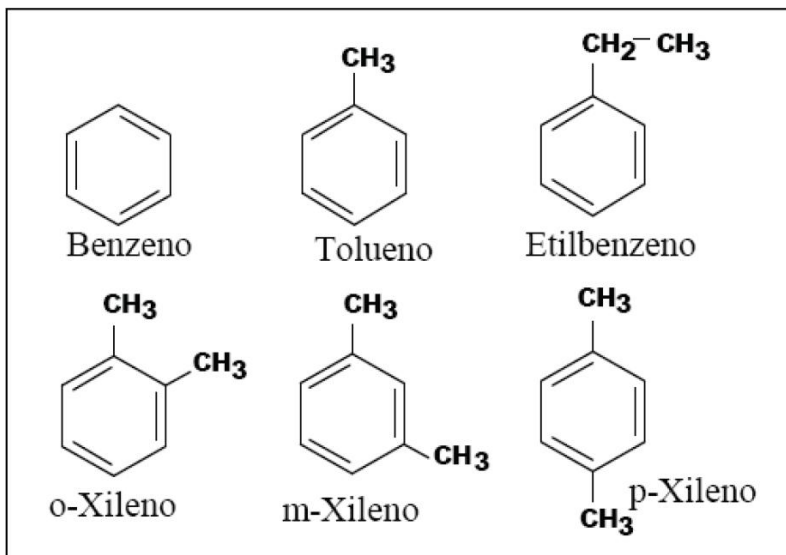


Figura 4 - Fórmula estrutural dos compostos do grupo BTEX.

Dentre os BTEX, o benzeno é o de maior interesse ambiental, haja vista sua alta toxicidade e alta solubilidade em água, além de ser o composto mais recalcitrante sob condições anaeróbias (ALVAREZ e HUNT, 2002). No Brasil de acordo com a Resolução n° 369/08 do CONAMA, os limites para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros xilenos nas águas subterrâneas são respectivamente 5, 170, 200 e 300  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (CONAMA, 2008).

As misturas etanol/gasolina e biodiesel/diesel além de apresentarem os compostos BTEX, possuem também os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, os HPAs, componentes dos combustíveis fósseis assim como os BTEX. Existe uma grande variedade destes hidrocarbonetos, entretanto, segundo a ATSDR (2008) na esfera relacionada ao risco à saúde humana, são dezesseis os HPAs mais importantes. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são compostos de maior peso molecular e de maiores cadeias químicas que os monoaromáticos, fato que os torna menos solúveis em água uma vez que a solubilidade aquosa diminui com o aumento do número de anéis da molécula. Seguindo a mesma relação, a volatilidade também diminui com o aumento do número de anéis, deste modo quando comparados aos BTEX, os HPAs são menos móveis e menos propensos a serem transportados a grandes distâncias da fonte de contaminação (AFCEE,

1998). No entanto, por não possuir resultados de HPAs relacionados ao experimento E24, este estudo trabalhará apenas com os monoaromáticos BTEX.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos BTEX e dos principais HPAs.

Hidrocarbonetos	Fórmula	PE (°C)	Massa Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	Densidade e relativa	Solubilidade em água (25°C) (mg.L <sup>-1</sup> )	Solub. efetiva em água <sup>(1)</sup> (25°C) (mg.L <sup>-1</sup> )	Fração Molar <sup>(1)</sup>	Pressão de Vapor (atm)	Constante da Lei de Henry (adimension al)	Log Kow (25°C)	Koc
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80,1	78,1	0,877	1780,0	8,58 <sup>(a)</sup>	5,50x10 <sup>-3</sup>	1,25x10 <sup>-1</sup>	2,25x10 <sup>-1</sup>	2,13	8,12x10 <sup>-1</sup>
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	110,6	92,1	0,867	515,0	18,23 <sup>(a)</sup>	3,93x10 <sup>-2</sup>	3,75x10 <sup>-2</sup>	2,74x10 <sup>-1</sup>	2,69	2,34x10 <sup>-2</sup>
Etilbenzeno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	136,2	106,2	0,867	152,0	4,64 <sup>(a)</sup>	4,54x10 <sup>-2</sup>	1,25x10 <sup>-2</sup>	3,58x10 <sup>-1</sup>	3,13	5,37x10 <sup>-2</sup>
p-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	138,0	106,2	0,861	215,0			1,15x10 <sup>-2</sup>	2,33x10 <sup>-1</sup>	3,18	5,90x10 <sup>-2</sup>
m-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	139,0	106,2	0,884	160,0	13,11 <sup>(a)</sup>	4,14x10 <sup>-2</sup>	1,09x10 <sup>-2</sup>	2,95x10 <sup>-1</sup>	3,20	6,12x10 <sup>-2</sup>
o-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	144,0	106,2	0,880	220,0	3,62 <sup>(a)</sup>		1,15x10 <sup>-2</sup>	2,28x10 <sup>-1</sup>	3,15	5,57x10 <sup>-2</sup>
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	218,0	128,2	1,030	31,0	1,45x10 <sup>-1</sup> <sup>(a)</sup>	1,26x10 <sup>-3</sup>	3,63x10 <sup>-4</sup>	1,74x10 <sup>-2</sup>	3,37	8,44x10 <sup>-2</sup>
Acenafitleno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	270,0	152,2	0,890	16,1	4,00x10 <sup>-2</sup> <sup>(b)</sup>	2,37x10 <sup>-6</sup>	4,09x10 <sup>-5</sup>	3,39x10 <sup>-3</sup>	4,00	2,77x10 <sup>-3</sup>
Acenafteño	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	277,5	154,2	1,190	3,8	1,09x10 <sup>-3</sup> <sup>(a)</sup>	3,44x10 <sup>-5</sup>	1,50x10 <sup>-5</sup>	4,91x10 <sup>-3</sup>	3,92	2,38x10 <sup>-3</sup>
Fluoreno	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	295,0	166,2	1,202	1,9	3,89x10 <sup>-3</sup> <sup>(a)</sup>	1,52x10 <sup>-4</sup>	7,06x10 <sup>-6</sup>	3,19x10 <sup>-3</sup>	4,18	3,90x10 <sup>-3</sup>
Fenantreno	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	339,0	178,2	1,030	11,1	5,37x10 <sup>-3</sup> <sup>(a)</sup>	4,05x10 <sup>-4</sup>	1,12x10 <sup>-6</sup>	1,31x10 <sup>-3</sup>	4,57	8,14x10 <sup>-3</sup>
Antraceno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	340,0	178,2	1,283	4,5x10 <sup>-2</sup>	5,00x10 <sup>-5</sup> <sup>(b)</sup>	1,22x10 <sup>-5</sup>	7,68x10 <sup>-7</sup>	1,60x10 <sup>-3</sup>	4,54	7,69x10 <sup>-3</sup>
Fluoranteno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	375,0	202,3	1,252	2,6x10 <sup>-1</sup>	3,00x10 <sup>-5</sup> <sup>(b)</sup>	1,32x10 <sup>-5</sup>	8,61x10 <sup>-8</sup>	4,17x10 <sup>-4</sup>	5,22	2,78x10 <sup>-4</sup>
Pireno	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	360,0	202,3	1,271	1,3x10 <sup>-1</sup>	7,00x10 <sup>-5</sup> <sup>(b)</sup>	2,37x10 <sup>-5</sup>	1,17x10 <sup>-7</sup>	3,71x10 <sup>-4</sup>	5,18	2,57x10 <sup>-4</sup>
Benzo(a)antraceno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	435,0	228,3	1,254	1,1x10 <sup>-2</sup>	4,00x10 <sup>-6</sup> <sup>(b)</sup>	2,07x10 <sup>-5</sup>	5,98x10 <sup>-9</sup>	2,34x10 <sup>-4</sup>	5,91	1,02x10 <sup>-5</sup>
Criseno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	448,0	228,3	1,274	1,5x10 <sup>-3</sup>	6,00x10 <sup>-6</sup> <sup>(b)</sup>	1,52x10 <sup>-5</sup>	1,06x10 <sup>-9</sup>	1,80x10 <sup>-4</sup>	5,79	8,14x10 <sup>-4</sup>
Benzo(b)fluoranteno	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub>	481,0	252,3	-	1,5x10 <sup>-3</sup>	-	2,30x10 <sup>-6</sup>	6,67x10 <sup>-8</sup>	-	5,80	8,30x10 <sup>-4</sup>
Benzo(k)fluoranteno	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub>	481,0	252,3	-	8,0x10 <sup>-4</sup>	-	-	4,07x10 <sup>-11</sup>	6,46x10 <sup>-6</sup>	6,00	1,21x10 <sup>-5</sup>
Benzo(a)pireno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	495,0	252,3	-	3,8x10 <sup>-3</sup>	-	-	2,10x10 <sup>-10</sup>	1,86x10 <sup>-5</sup>	6,04	1,31x10 <sup>-5</sup>
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub>	536,0	276,3	-	6,2x10 <sup>-2</sup>	-	-	1,00x10 <sup>-9</sup>	2,07x10 <sup>-11</sup>	7,00	8,00x10 <sup>-5</sup>
Benzo(g,h,i)perileno	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub>	525,0	268,4	-	3,0x10 <sup>-4</sup>	-	-	2,22x10 <sup>-10</sup>	3,03x10 <sup>-5</sup>	6,50	3,11x10 <sup>-5</sup>
benzo(a,h)antraceno	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub>	524,0	278,4	1,280	5,0x10 <sup>-4</sup>	-	-	1,33x10 <sup>-8</sup>	3,07x10 <sup>-6</sup>	6,75	4,99x10 <sup>-5</sup>

Notas: PE: Ponto de ebulição; <sup>(a)</sup> obtidas experimentalmente; <sup>(b)</sup> estimadas pela Lei de Raoult.

Fonte: TPHCWG, 1997; <sup>(1)</sup> KAIPER, 2003.

## 2.3. BIODERGRADAÇÃO DAS MISTURAS ENTRE BIOCOMBUSTÍVEIS E COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Em relação a derramamentos subterrâneos, as misturas entre combustíveis se mostram mais complexas do que derramamentos contendo apenas um tipo de combustível, haja vista as diversas inter-relações com o ambiente físico, as propriedades químicas do ambiente e os fatores biológicos. É preciso considerar também nestes casos as inter-relações entre os próprios combustíveis componentes da mistura.

A degradação dos combustíveis fósseis (gasolina e diesel) e biocombustíveis (etanol e biodiesel) no ambiente subterrâneo se dá através de reações químicas mediadas por microrganismos e denominadas de oxidação-redução; dentre outros fatores, para que essas reações ocorram é necessário a existência de receptores e doadores de elétrons. No caso de derramamentos subterrâneos, tanto para biocombustíveis como também para diesel e gasolina, estes compostos se encontraram em estado reduzido e tendem a ser oxidados; sendo considerados doadores de elétrons. Já os receptores de elétrons estão em estado oxidado e tendem a ser reduzidos. Os receptores de elétrons mais comumente encontrados em ambientes subsuperficiais são oxigênio dissolvido, nitrato, manganês, íon férrico, sulfato e  $\text{CO}_2$  (LOVLEY, 2003).

Além da presença de receptores e doadores de elétrons, para que a reação de oxidação-redução ocorra no ambiente natural é necessário ainda a presença de microrganismos específicos capazes de degradar os diferentes compostos presentes no meio subterrâneo (CHAPELLE, 1993). No caso das misturas etanol/gasolina e biodiesel/diesel, tanto o etanol e o biodiesel como os BTEX oriundos da gasolina podem ser degradados por diferentes espécies de microrganismos em condições aeróbias e anaeróbias, uma vez que tratam-se de compostos de origem natural e que têm estado em contato com os microrganismos durante longo processo evolutivo (DAGLEY, 1984, apud ALVAREZ e HUNT, 2002; LAPINSKIENĖ e MARTINKUS, 2007; HEIDER e FUCHS, 1997).

Os microrganismos precisam, além de reconhecer os substratos, encontrar condições ambientais favoráveis (pH e temperatura, por exemplo) para desenvolver suas funções vitais (ALVAREZ e HUNT, 2002). Fatores como adsorção e sorção do composto ao solo do aquífero e fixação nos nano-poros do solo, podem afetar a disponibilidade dos contaminantes para os microrganismos na água subterrânea (ALEXANDER, 1994). Em relação aos compostos etanol e BTEX, esta



biodisponibilidade é encontrada facilmente devido à alta solubilidade aquosa destes compostos; no entanto para os ésteres do biodiesel, a baixa solubilidade e a alta sorção destes compostos diminui a biodisponibilidade dos mesmos.

### **2.3.1. Efeitos da presença do etanol na gasolina na degradação da Mistura etanol/gasolina**

O etanol pode contribuir para uma maior pluma de BTEX aumentando a solubilidade e diminuindo a sorção e o retardamento destes compostos (POWERS et al., 2001). Por outro lado o etanol como fonte de carbono, estimula o crescimento bacteriano no meio, podendo contribuir para o aumento da cinética de biodegradação dos BTEX. (CORSEUIL, et al., 2011).

Diversos estudos têm focado a influência do etanol na degradação dos compostos BTEX. Corseuil e Fernandes (1999), relataram um aumento de até 50% na solubilidade dos BTEX em água pura com um concentração de 10% de etanol. Este efeito de aumento de solubilidade de um composto devido à presença de outro composto mais solúvel, é chamado de efeito co-solvência; e neste caso ocorrerá especialmente próximo à fonte de contaminação, onde a concentração de etanol tende a ser maior (CORSEUIL, 2004).

Além de aumentar a solubilidade dos BTEX, propiciando uma maior mobilidade dos mesmo no ambiente aquático, a degradação preferencial do etanol em condições aeróbias e anaeróbias, pode retardar o processo de degradação dos BTEX (CHAPELLE, 1993). O etanol como substrato preferencial, pode exaurir rapidamente o oxigênio presente no ambiente, impedindo a degradação aeróbia dos compostos monoaromáticos, além de diminuir a disponibilidade dos receptores de elétrons utilizados no processo de degradação anaeróbia – nitrato, íon ferro (III), sulfato e gases carbônicos (CORSEUIL et al., 1998). Dependendo das características químicas do aquífero e da taxa natural de reposição dos receptores de elétrons, a degradação dos BTEX pode até mesmo não ocorrer; de acordo com Lawrence et al., (2009) em experimentos de laboratório a mistura E50 (50% etanol e 50% gasolina), com uma menor porcentagem de etanol, apresentou uma taxa de degradação dos BTEX maior do que na mistura E90 (90% etanol e 10% gasolina).

Por outro lado, o etanol representa uma fonte de carbono e energia, e pode, desta maneira, estimular o crescimento de uma variedade de microrganismos, incluindo aqueles potencialmente

degradadores dos BTEX. Este fato poderia aumentar a cinética de biodegradação dos monoaromáticos (ALVAREZ e HUNT, 2002; SCHNEIDER et al., 2005; NUNES e CORSEUIL, 2005). Voltando à Lawrence et al., (2009), o estímulo ao crescimento bacteriano também pôde ser observado em seus experimentos laboratoriais, uma vez que a mistura E50 apresentou-se mais favorável à degradação dos BTEX do que a mistura E10. Além disto este estudo sugere que os microrganismos presentes no meio necessitam tornar-se aptos à utilizar o BTEX como substrato. No entanto, é preciso considerar também que o crescimento microbiano excessivo pode afetar a porosidade e a condutividade hidráulica do meio através da formação de biofilmes, precipitação, dissolução mineral e com a geração de gases como metano ( $\text{CH}_4$ ) e nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) (SOARES et al., 1991).

### **2.3.2. Efeitos da presença do biodiesel no diesel na degradação da mistura biodiesel/diesel**

Estudos em relação à mistura de biodiesel e diesel mostraram que a adição de biodiesel aumenta a biodegradabilidade do diesel (ZHANG, 1998; PASQUALINO, 2006). Os microrganismos utilizam o substrato secundário (biodiesel), mais facilmente biodegradável, como fonte de carbono (energia) para degradar o substrato primário, neste caso o diesel (tal processo é conhecido como cometabolismo).

Em seu trabalho, Pasqualino (2006) utilizou inóculos provenientes de lodos ativados para avaliar a biodegradação de misturas entre biodiesel/diesel e biodiesel/gasolina em diferentes proporções. A adição do biodiesel favoreceu a degradação de ambas as misturas, e quanto maior a proporção de biodiesel maior foi a taxa de biodegradação da mistura. O tempo necessário para degradar 50% do diesel puro foi de 28 dias, já o tempo para que ocorresse a degradação de 50% das misturas B5 e B20 foi respectivamente 22 e 16 dias.

No experimento de Zhang (1998), o biodiesel foi degradado mais facilmente do que o diesel. Esta fácil biodegradabilidade foi observada também por De Mello (2007) em microcosmos aeróbios contendo água do mar, onde os ésteres foram degradados mais rapidamente que os hidrocarbonetos do diesel; com exceção dos n-alcenos que apresentaram a mesma taxa de degradação que os ésteres.

Mariano (2008), também concluiu que quanto maior for a fração de biodiesel presente na mistura, mais rápido será a biodegradação dos compostos oriundos do diesel. Neste trabalho o biodiesel B20 (mistura de 20% de biodiesel e 80% de diesel) mostrou-se mais biodegradável do

que as misturas contendo uma menor concentração de biodiesel. Diferente de Zhang (1998) e Pasqualino (2006), Mariano (2008) não verificou o processo de cometabolismo durante a degradação da mistura. Isto pode ser explicado pelo fato de o biodiesel ser um composto natural formado por ácidos graxos que possuem dois átomos de oxigênio, tornando-os mais biologicamente ativos e podendo ser atacados imediatamente por enzimas como acetil-CoA, por exemplo. Já o diesel é formado por uma grande quantidade de alcanos de cadeias longas, de 10 a 12 átomos de carbono e sem nenhum átomo de oxigênio, exigindo microrganismos adaptados capazes de produzir enzimas específicas para a quebra destas moléculas (ZHANG, 1998).

Schleicher et al. (2009), citam um estudo da Universidade de Oldenburg, na Alemanha, que constata a participação de diferentes espécies de microrganismos na degradação da mistura entre biodiesel e diesel. Neste estudo uma adição de 10% de biodiesel ao diesel (B10) resultou em um crescimento microbiológico três vezes maior do que o crescimento observado no diesel puro. Em seu próprio estudo, Schleicher et al. (2009) constataram um crescimento microbiano maior no inóculo contendo biodiesel B20 do que aquele ocorrido na presença do biodiesel B5. Este estímulo ao crescimento bacteriano deve-se ao fato de o biodiesel ser, em termos de requisito de energia, uma fonte de carbono mais favorável do que o diesel fóssil (MUDGE e PEREIRA, 1999).

Por outro lado Owsianiak et al. (2009), mostraram em seu trabalho que há uma concentração a qual a taxa de biodegradação da mistura biodiesel/diesel foi menor do que o diesel puro. Owsianiak et al. (2009), sugeriram que este fato se deve à rápida troca da fonte de carbono de hidrocarbonetos para ésteres metílicos, o que influencia na assimilação do carbono orgânico por parte do consórcio microbiano. Neste trabalho observou-se uma maior eficiência no processo de biodegradação somente em misturas com concentrações de biodiesel acima de 30% (B30).

### **2.3.3. Restrições termodinâmicas nos processos de biodegradação**

Como já citado neste trabalho, para a ocorrência das reações de oxidação-redução é necessária a presença de doadores e receptores de elétrons. A utilização do oxigênio como receptor de elétrons, por exemplo, é termodinamicamente mais favorável se comparada com os compostos utilizados na degradação anaeróbia. No entanto mesmo com a recarga do aquífero, normalmente por água da chuva, a concentração

de oxigênio dissolvido em águas subterrâneas não é elevada, além disto, o oxigênio no ambiente subterrâneo tende a exaurir rapidamente com a presença de contaminantes devido a demanda química ocasionada por estes compostos (WIEDEMEIER et al., 1999). Por este motivo a degradação anaeróbia é a predominante no caso de derramamentos subterrâneos de combustíveis fósseis e biocombustíveis (HEAD et al., 2003).

Os principais compostos encontrados na natureza e utilizados na degradação anaeróbia são: nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), manganês ( $\text{MnO}_2$ ), íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e  $\text{CO}_2$ , e é nesta mesma ordem que eles são prioritariamente consumidos. Esta ordem representa qual composto é mais termodinamicamente favorável, ou seja, as reações de oxidação-redução proporcionam diferentes rendimentos energéticos para as comunidades microbianas, e as reações mais energéticas são as que prevalecerão (Tabela 2). O rendimento energético destas reações é quantificado pela energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), que é a energia liberada pelas reações químicas durante a biodegradação.

Tabela 2 - Comparação energética para a degradação de 1 mol de benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) em condições aeróbias e anaeróbias.

Reações de oxidação-redução	Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G_r^\circ$ ) (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$7.5\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6\text{CO}_{2,g} + 3\text{H}_2\text{O}$ <i>Respiração aeróbia</i>	-3202
$6\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6\text{CO}_{2,g} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_{2,g}$ <i>Nitrato-redução</i>	-3245
$30\text{H}^+ + 15\text{MnO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6\text{CO}_{2,g} + 15\text{Mn}^{2+} + 18\text{H}_2\text{O}$ <i>Manganês-redução</i>	-3202
$60\text{H}^+ + 30\text{Fe}(\text{OH})_{3,a} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 30\text{Fe}^{2+} + 78\text{H}_2\text{O}$ <i>Ferro-redução</i>	-2343
$7.5\text{H}^+ + 3.75\text{SO}_4^{2-} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6\text{CO}_{2,g} + 3.75\text{H}_2\text{S}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$ <i>Sulfato-redução</i>	-514.3
$4.5\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 2.25\text{CO}_{2,g} + 3.75\text{CH}_4$ <i>Metanogênese</i>	-135.6

Nota: Condições padrão de temperatura (278K) e pressão (1atm) e solutos com 1 molar de concentração

Fonte: Wiedemeier et al. (1999).

A biodegradação anaeróbia ocorre através de diferentes reações químicas e em diversas etapas, produzindo compostos reduzidos conhecidos como subprodutos metabólicos. Estes intermediários são metabolizados rapidamente e não acumulam na água subterrânea, com exceção do acetato que será discutido posteriormente neste capítulo (CHAPELLE, 1993). Na Tabela 3 pode-se observar os subprodutos metabólicos relacionados à degradação do etanol.

Tabela 3 - Produtos metabólicos e produtos finais da biodegradação do etanol.

Produtos metabólicos e produtos finais da biodegradação do etanol	
Aeróbios	Anaeróbios
Acetaldeído Acetato Acetil-CoA Dióxido de carbono	Acetaldeído Acetato Ácido butírico Ácido propiônico Hidrogênio gasoso n-propanol Acetona Dióxido de carbono Metano

Fonte: Powers et al., (2001).

Após a exaustão dos receptores inorgânicos de elétrons já citados, tem-se então no ambiente condições metagônênicas, esta via de degradação é a que proporciona menos energia livre ao sistema e é portanto a etapa menos favorável termodinamicamente. Nesta etapa a degradação dos contaminantes ocorre através transformação do acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) a produtos finais como  $\text{CO}_2$  e metano ( $\text{CH}_4$ ) (CHAPELLE, 1993; CHERNICHARO, 1997; POWERS et al., 2001).

A metanogênese ocorre em diferentes etapas (Figura 5), a primeira etapa é a hidrólise, e consiste na quebra das moléculas mais complexas em compostos mais simples, estes compostos mais simples (monômeros) são então convertidos à ácidos orgânicos, álcool, hidrogênio e dióxido de carbono na etapa seguinte denominada acidogênese (fermentação). (MUYZER e STAMS, 2008). A próxima etapa é a acetogênese, é nesta etapa que os produtos orgânicos formados na etapa anterior (acidogênese) serão convertidos à hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), acetato e dióxido de carbono. No caso do etanol, por se tratar de um

álcool de cadeia curta, não há acidogênese e a metanogênese inicia-se já na acetogênese.

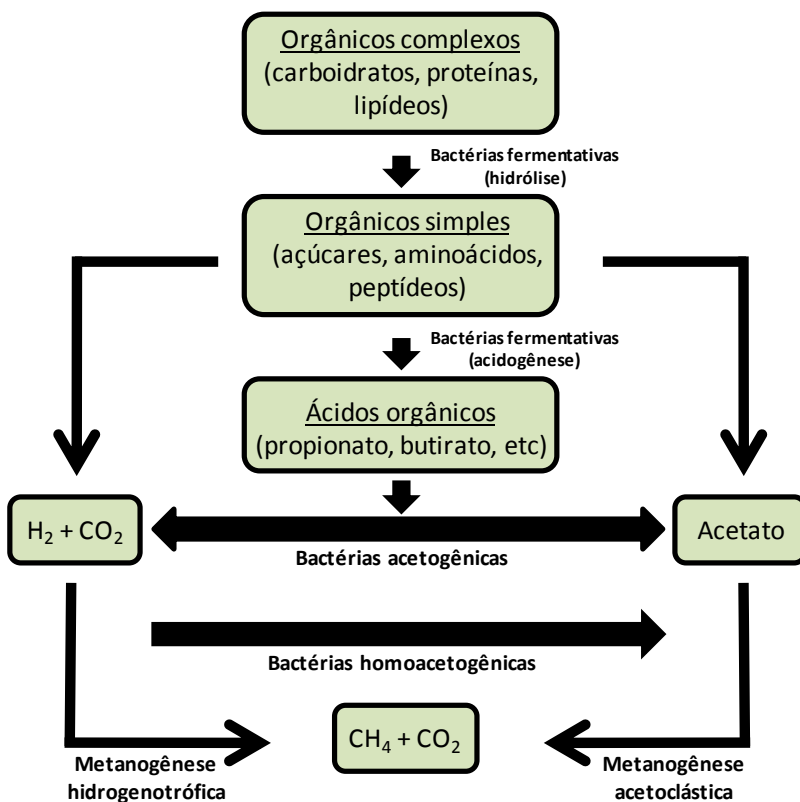


Figura 5 - Rotas do processo metanogênico de biodegradação.  
Fonte: Adaptado Chernicharo, (1997).

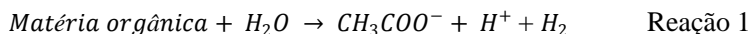
A partir da acetogênese há duas rotas possíveis para a produção do metano e gás carbônico: a metanogênese hidrogenotrófica que reduz o  $\text{CO}_2$  a metano, e a metanogênese acetoclástica, que converte o acetato a metano e  $\text{CO}_2$  (Tabela 4).

Tabela 4 - Reações da metanogênese hidrogenotrófica e acetoclástica.

Reações metanogênicas	
$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ <i>metanogênese hidrogenotrófica</i>	$\Delta G^\circ = -137,7 \text{ kJ.reação}^{-1}$
$CH_3COO^- + H^- \rightarrow CH_4 + CO_2$ <i>metanogênese acetoclástica</i>	$\Delta G^\circ = -35,8 \text{ kJ.reação}^{-1}$

Fonte: Chiaranda, (2011).

Os subprodutos de uma reação podem atuar na etapa seguinte, por este motivo a cooperação microbiológica é essencial para a ocorrência completa da metanogênese. A reação genérica de acetogênese – Reação 1 – por exemplo, só ocorre com baixas concentrações de hidrogênio ( $H_2$ ) e acetato, portanto a presença de microrganismos que consomem hidrogênio e acetato é essencial para que a acetogênese possa ocorrer (AQUINO e CHERNICHARO, 2005).



Alvarez e Hunt (2002), citaram que o acúmulo de acetato no meio poderia inibir processos naturais de biodegradação devido ao decréscimo do pH, entretanto existem outros fatores importantes relacionados ao acetato e sua influência nos processos químicos e biológicos de degradação dos hidrocarbonetos aromáticos. Alguns hidrocarbonetos podem ser fermentados por diferentes vias para acetato e  $H_2$ , e estes compostos convertidos à  $CH_4$ . Dentro das diversas etapas químicas de fermentação dos BTEX, o acúmulo de acetato pode tornar a fermentação dos BTEX um processo não favorável termodinamicamente, deste modo a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicos aromáticos seria inibida.

Corseuil et al. (2011) mostraram em seu trabalho que as concentrações de acetato e metano aumentaram durante a degradação do etanol, intervalo de tempo onde as concentrações de BTEX também aumentavam. Após a total degradação do etanol, é que a degradação dos BTEX tornou-se mais representativa, concomitantemente as concentrações de acetato eram reduzidas. No entanto, no caso das misturas de biodiesel e diesel os estudos tem mostrado que a adição do biodiesel aumenta a biodegradabilidade da mistura, mesmo que em condições anaeróbias haja a formação de acetato e  $H_2$  nas etapas intermediárias de degradação.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de campo foram e estão sendo realizados na Fazenda Experimental da Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina, localizada em Florianópolis, no sul da Ilha de Santa Catarina. Os experimentos E24 (24% de etanol e 76% de gasolina) e B20 (20% biodiesel e 80% diesel), serão caracterizados separadamente neste capítulo.

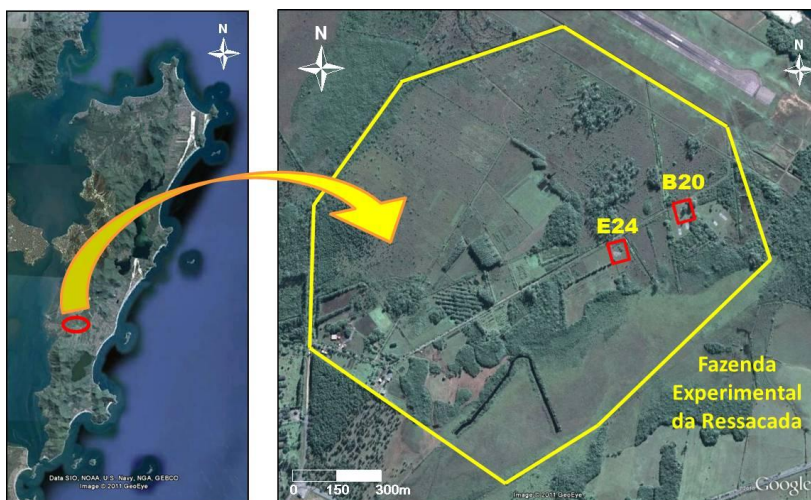


Figura 6 - Localização das áreas de estudo E24 e B20.

#### 3.1. EXPERIMENTO E24

O experimento E24 iniciou em 1998 com a liberação de 100L de gasolina comercial brasileira da época, composta por 24% de etanol e 76% de gasolina. O experimento durou 10 anos e encerrou-se após completa remediação da área. Por este fato neste trabalho não foi feita nenhuma coleta de campo ou análise laboratorial referente a esta área. Os dados utilizados para a caracterização deste experimento são aqueles armazenados no banco de dados do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS). Estes dados estão armazenados em planilha eletrônica do tipo *Excel* e serão detalhados posteriormente.

Nesta área experimental foram instalados 45 poços de monitoramento, cada poço possui 5 níveis de monitoramento, nas



profundidades 1; 2; 2,5; 3,5 e 4,5 metros em relação ao nível do terreno. Os poços foram instalados seguindo a direção de fluxo da água subterrânea no local.

Os parâmetros que foram analisados no experimento e incorporaram o banco de dados deste trabalho foram: oxigênio dissolvido, pH, potencial de oxidação-redução, temperatura, compostos BTEX, etanol, metano, ânions, acetato e ferro II além da alcalinidade e acidez. A metodologia de análise e os equipamentos utilizados estão descrito por Fernandes (2002) e Nunes (2006).

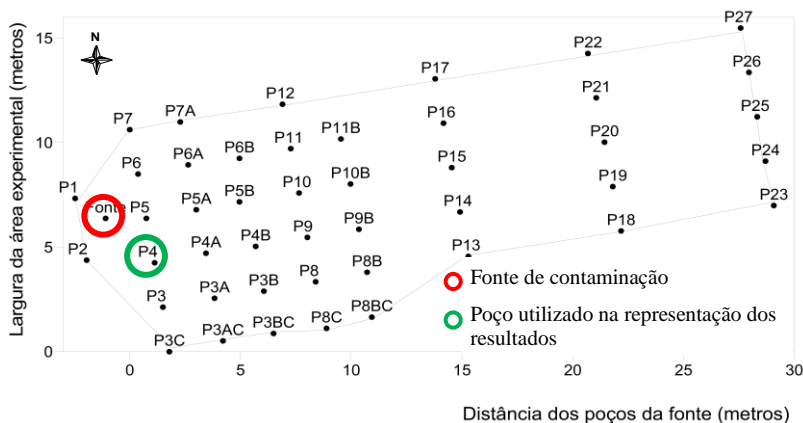


Figura 7 - Disposição dos poços no experimento E24.

Fonte: Nunes, (2006).

### 3.2. EXPERIMENTO B20

Foram liberados de maneira controlada, no dia 12 de junho de 2008, 100 L da mistura de biodiesel com diesel (B20) na água subterrânea da área experimental. Para o monitoramento dessa mistura na água subterrânea, foram instalados 47 poços de monitoramento, cada poço possui 5 níveis de amostragem, em profundidades de 2, 3, 4, 5 e 6 metros em relação ao nível do terreno. Este experimento ainda está em andamento, e as campanhas de coleta de água subterrânea são feitas periodicamente.

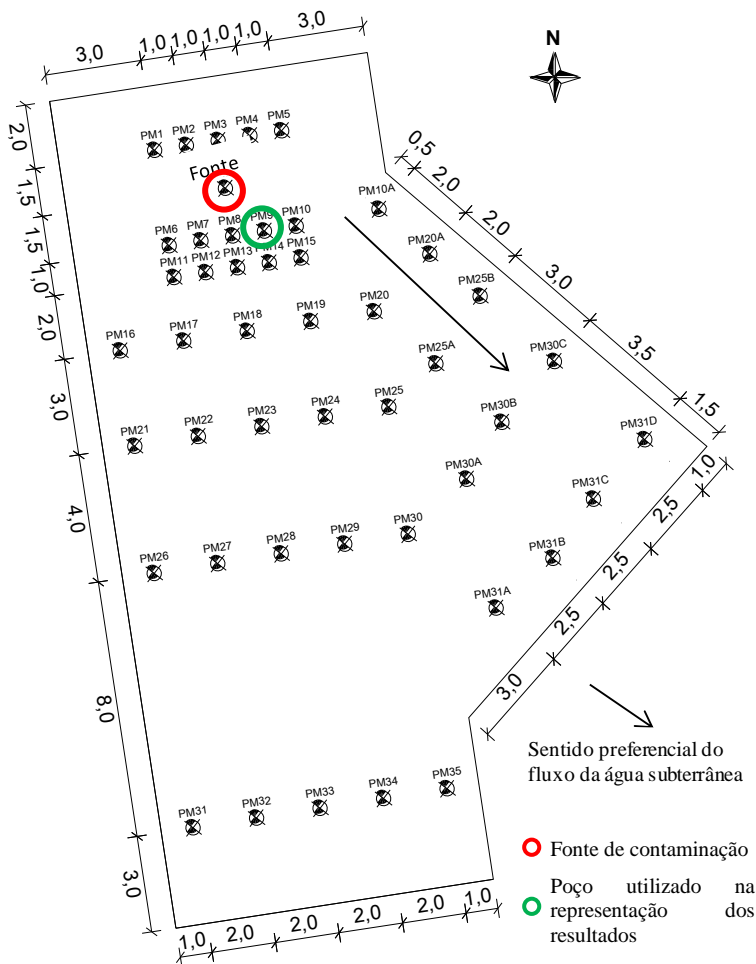


Figura 8 - Disposição dos poços no experimento B20.

Até o presente momento foram realizadas 8 campanhas de coleta e análise de água subterrânea. A coleta 0 ocorreu antes da liberação dos produtos de modo a determinar os parâmetros físico-químicos de referência do local (*background*), e a coleta 1 teve início cerca de 45 dias após a liberação dos produtos. A coleta 2 ocorreu após 1 ano os produtos terem sido liberados na área e a coleta 3 ocorreu por volta de 600 dias após a data da liberação dos produtos. Já a coleta 4 teve início quase 2 anos da data de liberação, a coleta 5, que

durou apenas um dia, aconteceu 882 dias após o início do experimento. Já as coletas 6 e 7 ocorrem no ano de 2011, respectivamente por volta de 1000 dias e 1200 dias após a liberação dos produtos (Tabela 5).

Tabela 5 - Data das coletas e poços analisados na área B20.

Coleta	Início	Fim	Poços analisados
0	Novembro 2007	Dezembro 2007	Fonte, PM01 ao PM35 (exceto os PM com as letras A,B,C ou D)
1 Liberação do produtos	Junho 2008	Setembro 2008	Fonte, PM01 ao PM20 (exceto os PM com as letras A,B,C ou D)
2	Julho 2009	Setembro 2009	Fonte, PM01 ao PM30 (exceto os PM com as letras A,B,C ou D)
3	Fevereiro 2010	Fevereiro 2010	Fonte, PM09, PM10 e PM20
4	Junho 2010	Julho 2010	Fonte, PM02, PM07, PM09, PM10A, PM13, PM15, PM19, PM20, PM20A, PM25, PM25A, PM25B
5	Novembro 2010	Novembro 2010	Fonte e PM09
6	Abril 2011	Mai 2011	Fonte, PM01 ao PM15 (incluindo PM10A), PM18, PM19, PM20, PM20A, PM25, PM25A, PM25B
7	Outubro / 2011		Fonte, PM01, PM02, PM03, PM04, PM05, PM08, PM09, PM10, PM10A, PM13, PM14, PM15, PM18, PM19, PM20, PM20A, PM25, PM25A, PM25B

### 3.3. PARÂMETROS INDICATIVOS DE BIODEGRADAÇÃO

Os parâmetros físico-químicos (pH, potencial de oxidação-redução, oxigênio dissolvido e temperatura) foram analisados no campo com um analisador de água *Flow Cell*, modelo MP20. Ferro (II) e sulfeto foram analisados no laboratório localizado na Fazenda da Ressacada utilizando o espectrofotômetro HACH – DR/2500. Para o ferro (II), o método foi o 3500 – Fe D – método 1,10 fenantrolina, e para sulfeto, utilizou-se o método 4500 S<sup>2</sup> D – método colorimétrico azul de metileno. No laboratório de cromatografia localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFSC, foram realizadas análises

de ânions (brometo, cloreto, nitrato, fosfato, sulfato e acetato) por cromatografia iônica, em um cromatógrafo *Dionex* (modelo ICS-1000) equipado com detector de condutividade iônica, a coluna utilizada foi AS4A-SC.

Para as análises dos compostos BTEX foi utilizado um cromatógrafo a gás da HP (*Hewlett Packard*), modelo 6890 – série II, com *Headspace Auto Sampler* HP – estático (modelo 7694) equipado com detector por ionização em chama (FID), conectado a um computador com o Software *ChemStation Plus*. O gás de arraste empregado foi o hélio, com velocidade de  $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$ . A coluna capilar era de sílica fundida HP 1 (metil siloxano) no 19095z-123. O limite de detecção do CG nas condições de análise foi de  $1\mu\text{g.L}^{-1}$ .

### 3.4. ARMAZENAMENTO E TRATAMENTO DOS DADOS

Como dito anteriormente, os dados utilizados sobre o experimento E24 foram obtidos diretamente no banco de dados do Laboratório Remas, e armazenados em planilha eletrônica *Excel*, uma vez que todas as coletas desta área já haviam sido feitas no início deste trabalho. No caso do experimento B20 os dados também foram armazenados em planilha *Excel*, no entanto devido ao fato deste experimento ainda estar em andamento, os dados necessitavam ser introduzidos no banco de dados após as coletas de campo e análises laboratoriais.

Para a escolha dos parâmetros químicos, poços e níveis mais representativos, optou-se por um tratamento estatístico dos dados no software computacional *Statistica 8.0* e pela elaboração de plumas de contaminação utilizando o software *Surfer 8.0*. Na elaboração dos gráficos que serão apresentados posteriormente neste trabalho utilizou-se o software *Origin 8*. Outro programa computacional utilizado foi o *AutoCad 2009*, que auxiliou na elaboração de mapas e esquemas ilustrativos.

Para a construção de determinados gráficos foi necessário aplicar cálculos prévios para obter os valores apresentados nas figura, como os gráficos que apresentam a solubilidade efetiva do benzeno e tolueno, por exemplo, e as figuras sobre acetato consumido e remanescente. Para a obtenção dos valores de solubilidade efetiva do benzeno e tolueno na gasolina e no diesel utilizou-se a Lei de Raoult.

$$S_{ei} = X_i \cdot S_i \quad \text{Equação I}$$

em que:

$S_{ei}$  = é a solubilidade efetiva do composto i;  
 $X_i$  = é a fração molar do composto i na mistura;  
 $S_i$  = é a solubilidade do composto puro.

As frações molares para o *benzeno* e *tolueno* na gasolina brasileira foram obtidas em Fernandes (1997), e seus valores são respectivamente  $6,30 \times 10^{-3}$  e  $3,41 \times 10^{-2}$ . Já as frações molares para *benzeno* e *tolueno* no óleo diesel são respectivamente  $5,50 \times 10^{-3}$  e  $3,93 \times 10^{-2}$ , e foram obtidos em Kaipper (2003).

Para estimar a quantidade total de acetato produzido (consumido) no sistema, aplicou-se a metodologia utilizada por Chiaranda (2011). Chiaranda, (2011) considerou que as concentrações encontradas na água subterrânea para os receptores de elétrons (oxigênio e nitrato) e para os produtos formados (ferro II, sulfeto e metano) estavam totalmente relacionadas à transformação do acetato. Primeiramente converteu-se as concentrações de oxigênio, nitrato, ferro II, sulfeto e metano para concentrações molares ( $\text{mol.L}^{-1}$ ); de posse destes valores e das relações estequiométricas da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, utilizou-se a Equação II para a obtenção dos valores de acetato consumido.

Tabela 6 - Relações estequiométricas para o consumo de acetato.

Reação	Relação
Respiração aeróbia	1 : 1,22 ( $\text{O}_2$ : $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )
Nitrato redução	1 : 1,47 ( $\text{NO}_3^-$ : $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )
Ferro redução	1: 0,30 ( $\text{Fe}^{+2}$ : $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )
Sulfato redução	1: 1,09 ( $\text{S}^-$ : $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )
Metanogênese	1 : 1,05 ( $\text{CH}_4$ : $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

Fonte: Chiaranda, (2011).

$$Molaridade_{acetato\ consumido} = Molaridade_{composto} \times \frac{n_{acetato}}{n_{composto}}$$

Equação II

em que:

$Molaridade_{acetato\ consumido}$  = concentração molar de acetato consumido [mol.L<sup>-1</sup>];

$Molaridade_{composto}$  = concentração molar do composto [mol.L<sup>-1</sup>];

$n_{acetato}$  = número de mols de acetato consumido [mol];

$n_{composto}$  = número de mols do composto [mol].

Importante ressaltar que estes valores de acetato consumido são apenas estimativas, uma vez que os receptores de elétrons podem estar sendo utilizados em outras etapas da biodegradação da mistura, e não somente na transformação do acetato.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Como já comentado em Materiais e Métodos, as alterações geoquímicas e os processos de atenuação natural foram avaliados através do consumo de receptores de elétrons, subprodutos metabólicos e indicadores físico-químicos. Um destes parâmetros analisados foi o potencial de oxidação-redução (POR) na água subterrânea, que é uma medida de atividade de elétrons e um indicador da tendência relativa de uma solução para aceitar ou transferir elétrons. O conhecimento do potencial de oxidação-redução é importante porque alguns processos biológicos só operam dentro de uma faixa de condições redox (Figura 9) (WIEDEMEIER et al., 1999).

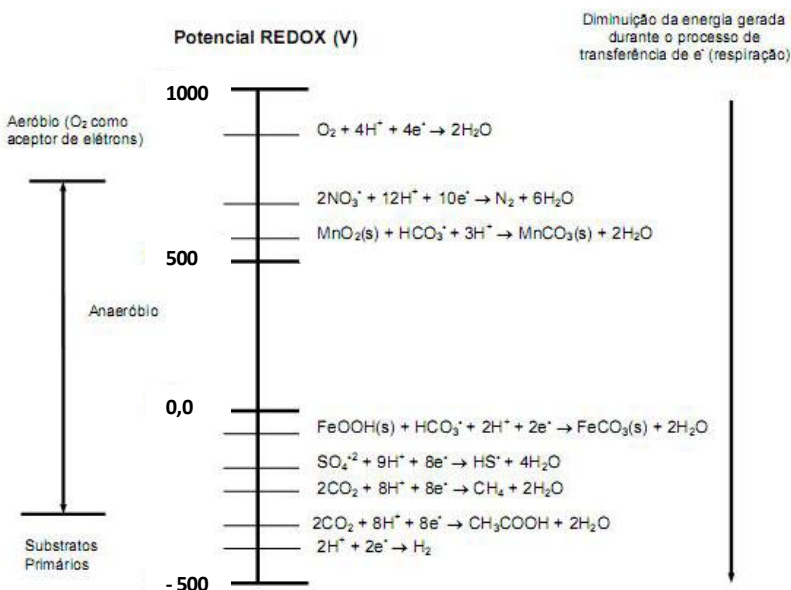


Figura 9 - Potencial de oxidação redução para vários receptores de elétrons.

Fonte: Adaptado WIEDEMEIER et al., (1999).

Após a análise dos dados de ambos os experimentos, decidiu-se mostrar os resultados relacionados ao poço P4 no E24 e ao poço PM09 no B20, pois foram os poços que se mostraram mais representativos em cada área. A Figura 10 mostra a variação do potencial de oxidação-redução nos diferentes níveis de profundidade destes poços ao longo do tempo.

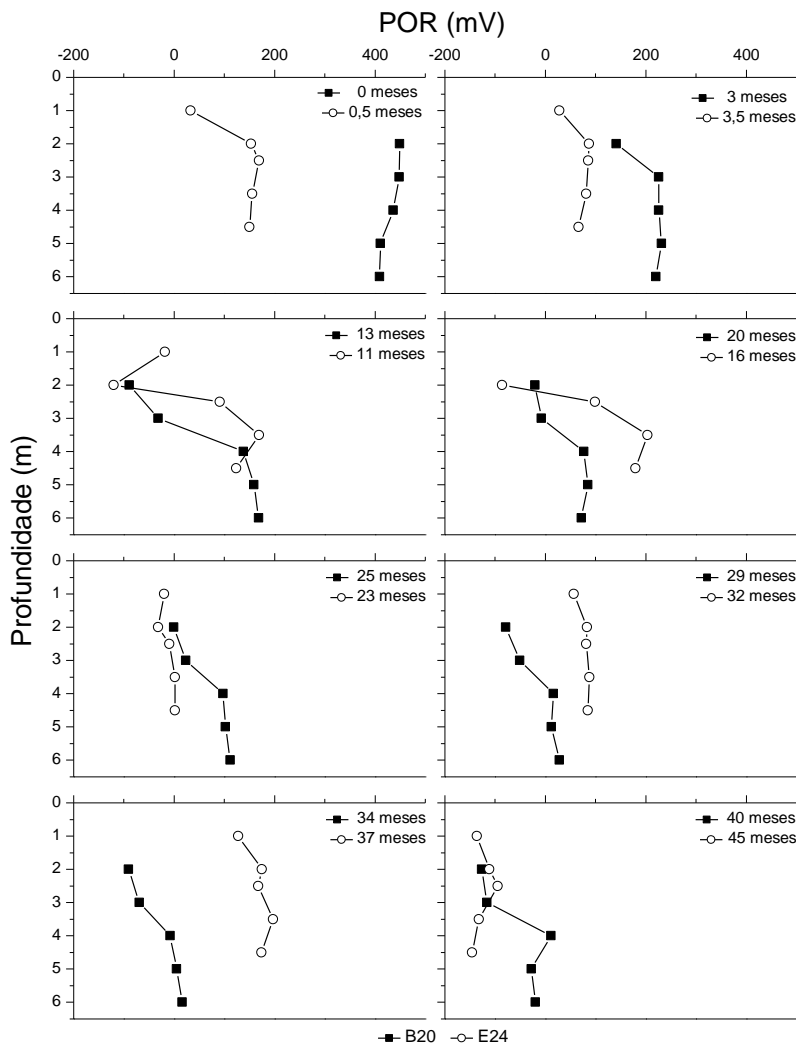


Figura 10 - Variação do potencial de oxidação-redução pela profundidade ao longo do tempo no poço P4 da área E24 e no poço PM09 da área B20.

Sabe-se segundo Christensen et al. (2000) que o potencial de oxidação-redução não é definidor para os processos termodinâmicos mas apenas um indicativo dos mesmos. Como indicativo o potencial oxidação-redução na água subterrânea geralmente varia de -400 a 800 milivolts (mV). Ambos os experimentos demoraram cerca de um ano



para atingir valores negativos de POR, característicos de processos anaeróbios (11 e 13 meses para E24 e B20 respectivamente). Além disto o POR esteve sempre na faixa de -200 a 400 mV, o que indica que os processos anaeróbios de degradação mais prevalentes em ambas as áreas foram ferro-redução, sulfato-redução e metanogênese (Head et al., 2003).

A degradação dos compostos orgânicos, como hidrocarbonetos aromáticos, etanol e biodiesel, pode resultar na produção de ácidos orgânicos voláteis (AOVs), que se acumulados na água subterrânea estes ácidos podem aumentar a acidez e por consequência diminuir o pH do meio. Esta redução do pH pode inibir o crescimento de microrganismos metanogênicos e sintróficos, alguns dos responsáveis pela degradação dos contaminantes no ambiente subterrâneo (CHERNICHARO, 1997; LASKO et al., 1997). As Figura 11, Figura 12 e Figura 13, a seguir, mostram a variação ao longo do tempo da acidez, acetato e pH em todos os níveis dos poços PM09 (B20) e P4 (E24).

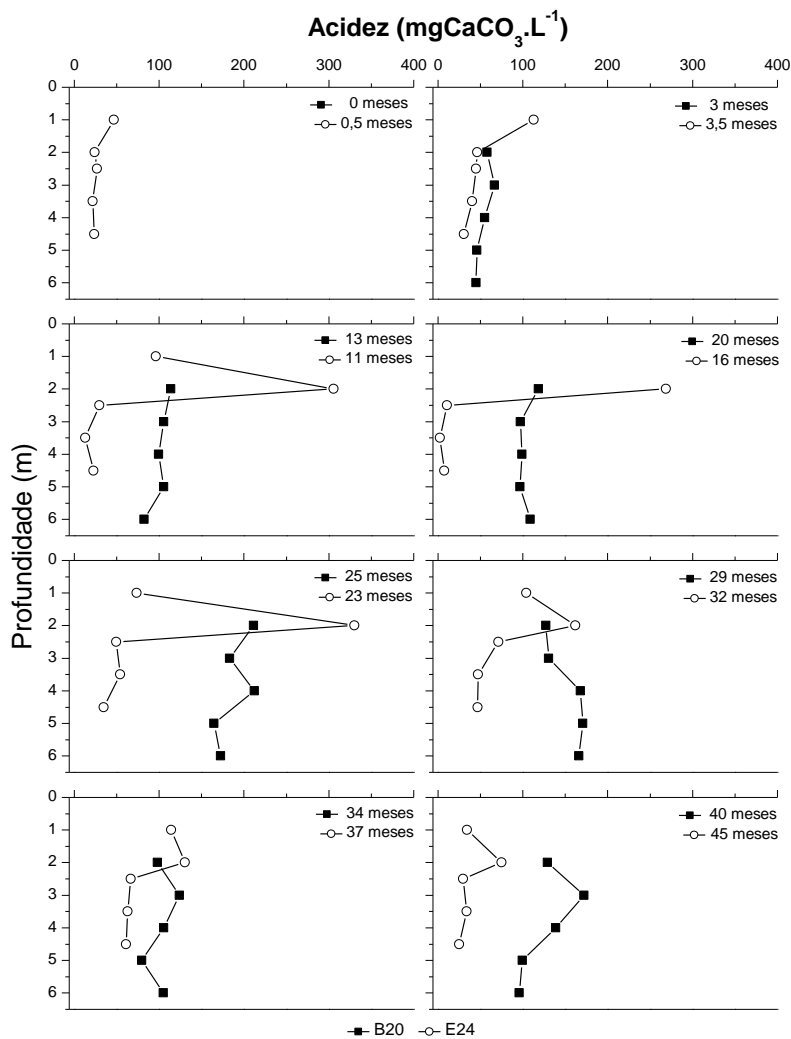


Figura 11 - Variação a acidez pela profundidade ao longo do tempo no poço P4 da área E24 e no poço PM09 da área B20.

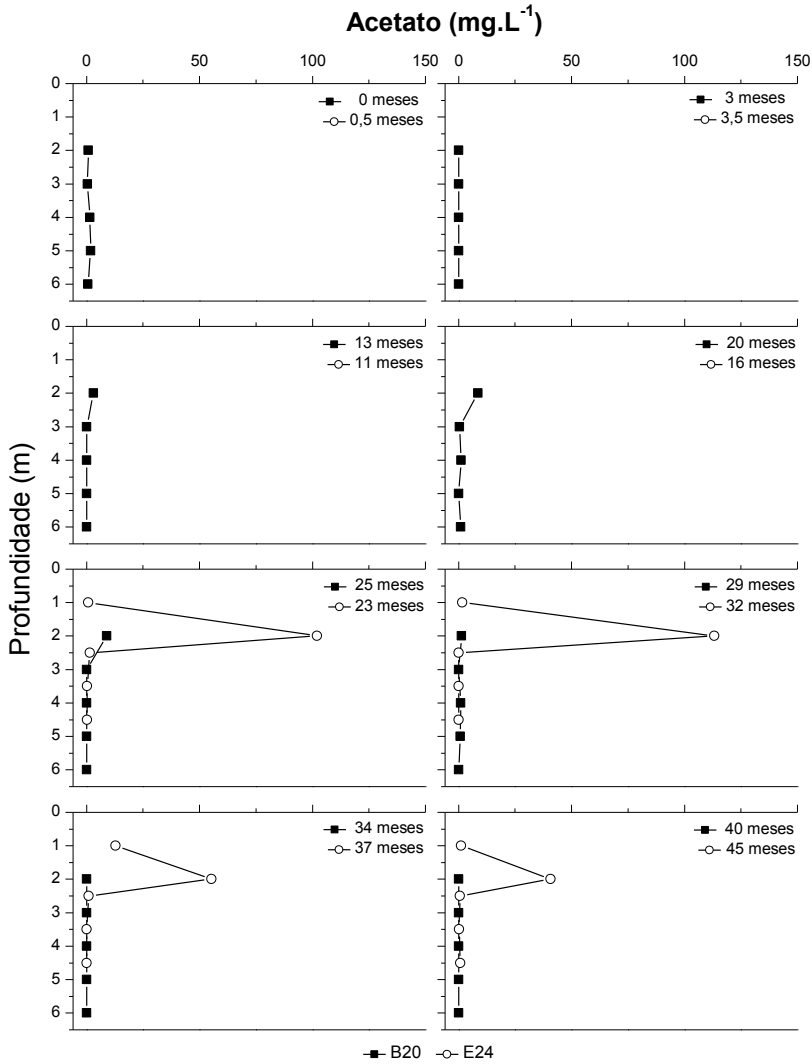


Figura 12 - Variação das concentrações de acetato pela profundidade ao longo do tempo no poço P4 da área E24 e no poço PM09 da área B20.

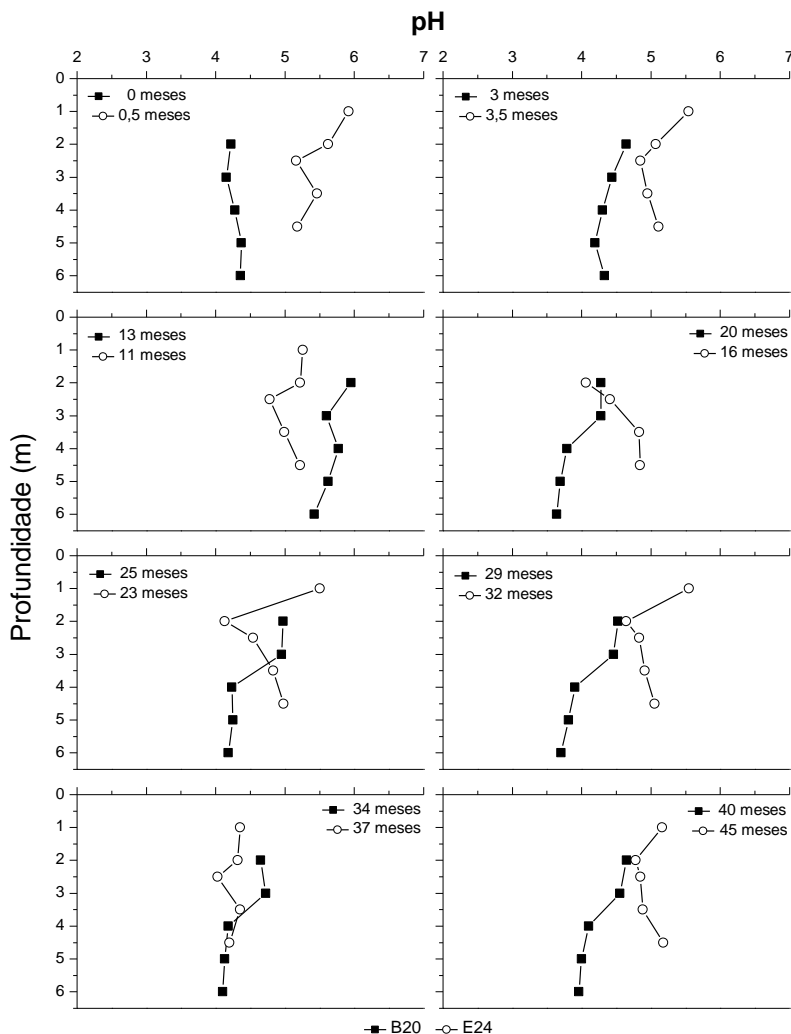


Figura 13 - Variação do pH ao longo do tempo no poço P4 da área E24 e no poço PM09 da área B20.

Na Figura 11 observa-se que a área B20 não apresentou nenhum pico representativo de acidez ao longo do tempo. Já na área E24, no período entre 11 e 32 meses, observou-se no nível 2 metros um aumento significativo na acidez. Quando compara-se a Figura 11 com a Figura

12, nota-se que no experimento E24 a acidez e acetato apresentaram comportamentos semelhantes ao longo do tempo. A grande produção de acetato no nível 2 metros ocasionou um aumento significativo de acidez neste nível na área E24. Na área B20, onde os valores de acetato foram constantes e próximos de zero durante todo o período, a acidez também se manteve sem nenhum pico de variação representativo.

Em relação ao pH (Figura 13), de acordo com a literatura, os microrganismos anaeróbios preferem geralmente um pH neutro ou levemente alcalino, sendo a variação entre 6 e 8 a ideal para a maioria dos microrganismos (embora muitos microrganismos possam tolerar variações entre 5 e 9). Ambientes com pH inferior a 5 não são propícios para a biodegradação microbiana (WIEDEMEIER et al., 1999), e conforme McCarty (1964), os microorganismos responsáveis pela metanogênese são geralmente inibidos quando o pH é inferior a 6. No entanto, outros estudos experimentais, já observaram a ocorrência da metanogênese em pH mais ácido.

No caso do E24 e do B20, ambos os experimentos apresentaram pH inferior à 6 durante todo o período monitorado. Na área E24, por volta dos 23 meses o nível 2 metros apresentou um pico no pH, que chegou a ser menor que 4. Isto deve-se ao aumento significativo de acidez neste nível, que como já comentado anteriormente, é reflexo da alta produção de acetato neste nível.

#### 4.2. DIFERENÇAS NAS SOLUBILIDADES DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

Como já comentado neste trabalho os biocombustíveis – etanol e biodiesel – possuem propriedades físico-químicas diferentes, principalmente em relação à solubilidade de cada um na água. O biodiesel apresenta baixa solubilidade em água, portanto, em um derramamento subterrâneo o biodiesel se comporta como uma fonte fixa, particionando lentamente para a água e tornando o processo de degradação mais lento devido à baixa biodisponibilidade deste composto na água. Já o etanol possui solubilidade infinita, por isso quando presente na água subterrânea este composto se comporta como um pulso (fonte móvel), e migra juntamente com a água subterrânea. A infinita solubilidade do etanol permite que este seja facilmente biodegradado devido à alta biodisponibilidade deste composto na água. O diferente comportamento do etanol e biodiesel na água está exemplificado na Figura 14. Além do rápido particionamento para a água, a alta solubilidade do etanol pode também aumentar a solubilidade dos BTEX

por efeito da co-solvência (FERNANDES, 1997; CORSEUIL e FERNANDES 1999; POWERS et al., 2001; CORSEUIL, 2004).

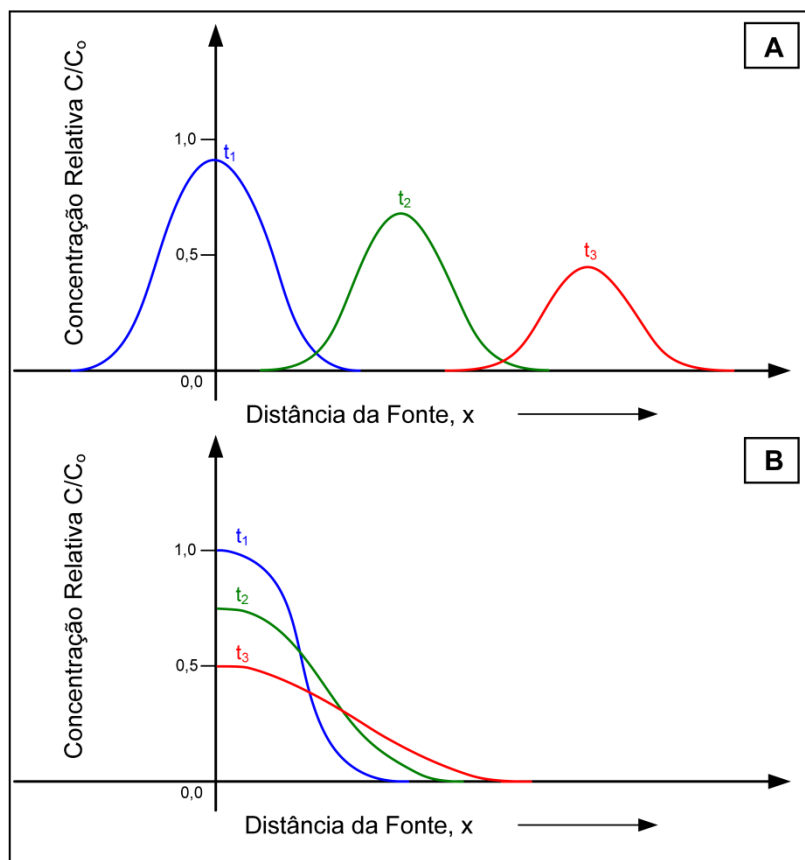


Figura 14 - Comportamentos dos diferentes biocombustíveis na água subterrânea, em relação ao tempo ( $t$ ): A) Etanol (solúvel, fonte móvel de contaminação); B) Biodiesel (pouco solúvel, fonte fixa de contaminação).  
Fonte: Chiaranda, (2011).

A solubilidade de um composto em água depende da temperatura, da natureza do composto, propriedades do composto e da presença de outros hidrocarbonetos no sistema. Para misturas de contaminantes, a solubilidade efetiva em água de cada composto é proporcional à sua fração molar na mistura. As Figura 15 e Figura 16 apresentam as concentrações de benzeno e tolueno no nível 2 metros dos poços PM09

(B20) e P4 (E24). A linha tracejada vermelha é o valor das solubilidades efetivas do benzeno no óleo diesel e gasolina – respectivamente 9,79 e 11,20  $\text{mg.L}^{-1}$ . Já para o tolueno estes valores são de 20,23  $\text{mg.L}^{-1}$  no diesel e 17,56  $\text{mg.L}^{-1}$  na gasolina.

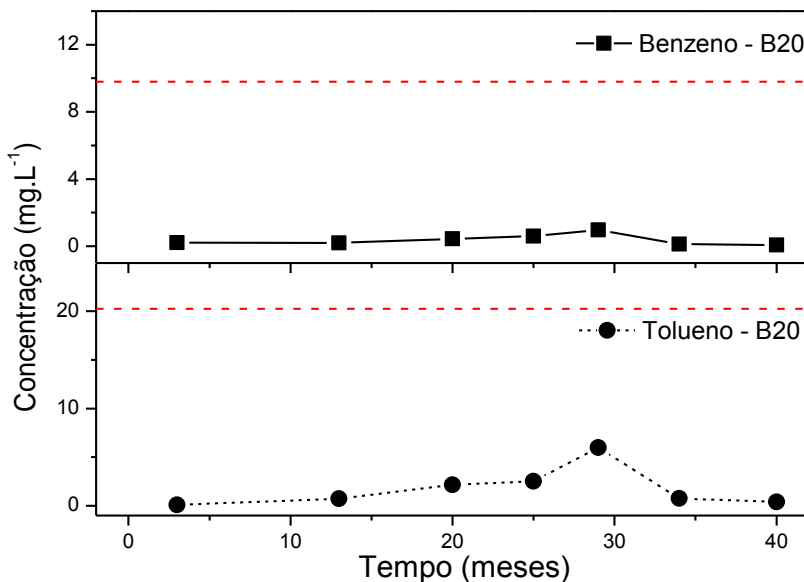


Figura 15 - Concentrações de benzeno e tolueno ao longo do tempo no nível 2 metros do poço PM09 na área B20.

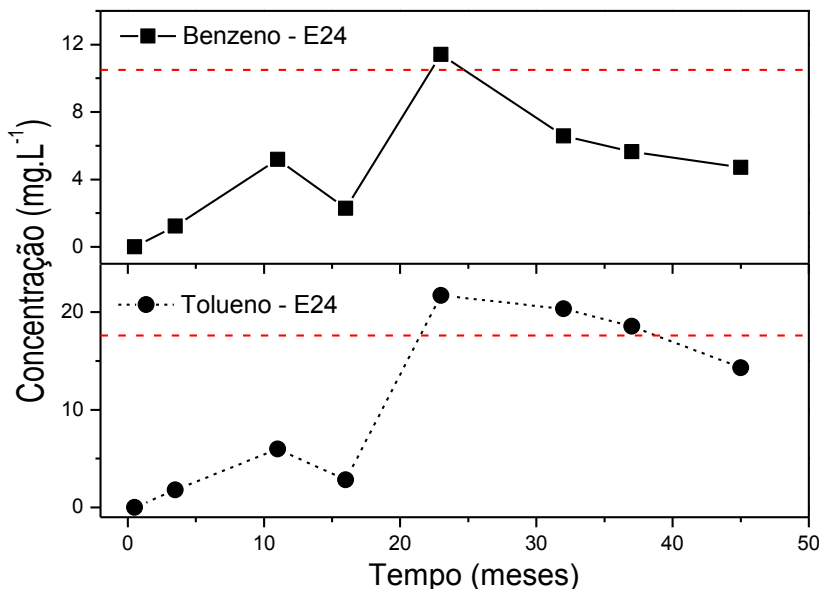


Figura 16 - Concentrações de benzeno e tolueno ao longo do tempo no nível 2 metros do poço P4 na área E24.

Observa-se que os valores de benzeno e tolueno para o B20 estiveram bem abaixo da solubilidade efetiva destes compostos durante todo o período monitorado. Já para o experimento E24, os valores de benzeno e tolueno estiveram próximos aos valores da solubilidade efetiva, ultrapassando estes em alguns momentos. Pode-se concluir que a alta solubilidade do etanol se comparada com a do biodiesel, contribui para uma concentração maior dos compostos aromáticos BTEX na água subterrânea. Essa maior concentração de BTEX no experimento E24 pode ser explicada pela capacidade do etanol em aumentar a solubilidade dos BTEX pelo efeito da co-solvência. Além de apresentar maiores concentrações de BTEX, a Figura 17, abaixo, mostra que no experimento contendo etanol (E24) os BTEX migraram mais do que no experimento contendo biodiesel (B20).



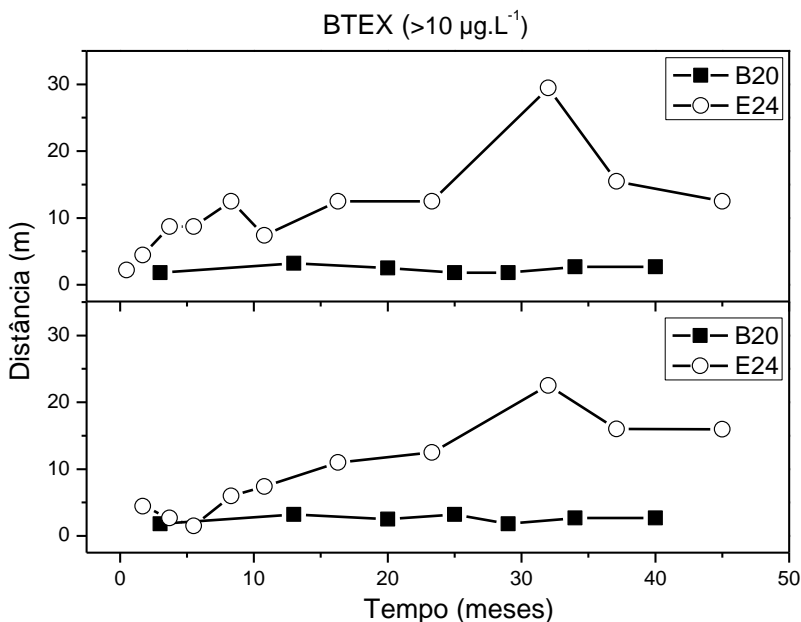


Figura 17 - Maiores distâncias alcançadas pelos BTEX ao longo do tempo nos níveis 2 e 3 metros do poço PM09 na área B20, e nos níveis 2 e 2,5 metros do poço P4 na área E24.

Valores de BTEX superiores à 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$  foram detectados no E24 à uma distância muito maior da fonte do que os valores detectados no B20, e isto mesmo com a velocidade da água subterrânea no experimento E24 sendo menor que a metade da velocidade no B20 (2,8  $\text{m.ano}^{-1}$  e 6,5  $\text{m.ano}^{-1}$  respectivamente). Os valores de velocidade de cada área foram descritos por Nunes (2006) e Chiaranda (2011).

Portanto na área contendo etanol (E24) os BTEX migraram mais e apresentaram concentrações superiores às aquelas observadas no experimento B20 (contendo biodiesel).

#### 4.3. DEGRADAÇÃO PREFERENCIAL DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

Em derramamentos contendo misturas entre combustíveis, os biocombustíveis tendem a ser degradados preferencialmente em relação aos compostos dos combustíveis fósseis (Chapelle (1993), Powers et al., (2001), Lawrence et al., (2009), Mudge e Perereira (1999), Zhang

(1998), Pasqualino (2006), Mariano (2008)). No entanto, isto não significa que apenas os biocombustíveis serão degradados enquanto estiverem presentes no meio, existe uma concomitância neste processo. Compostos aromáticos são degradados simultaneamente com os biocombustíveis, no entanto a taxa de dissolução destes compostos tende a ser maior do que a taxa de biodegradação. Durante o processo de degradação dos aromáticos, do etanol e do biodiesel, tem-se a produção de acetato. As Figura 18 e Figura 19 apresentam as concentrações de acetato e BTEX ao longo do tempo em ambas as áreas experimentais. No caso do E24, a Figura 19 mostra também a concentração de etanol durante o mesmo período. Em ambos os gráficos acredita-se que a maior parte do acetato produzido é decorrente da degradação dos biocombustíveis, uma vez que a concentração dos compostos BTEX é crescente.

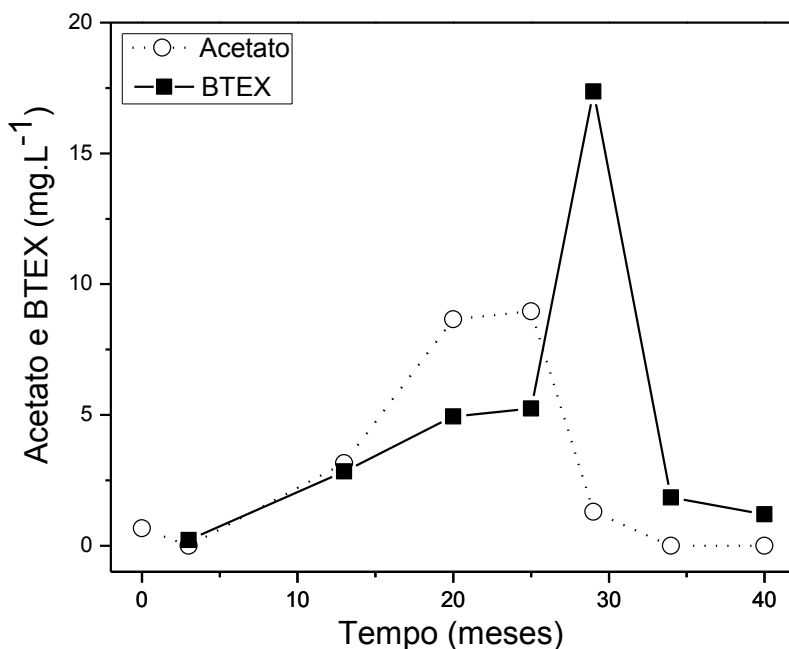


Figura 18 - Concentrações de acetato e BTEX ao longo do tempo no nível 2 metros do poço PM09 na área B20.

Na Figura 18, referente ao B20, enquanto há um aumento na concentração de acetato no meio, as concentrações de BTEX também crescem. Isto indica que durante a degradação preferencial do biodiesel

(e consequente produção de acetato), a dissolução dos BTEX é maior que a taxa de biodegradação. É interessante observar também que o pico nos valores de BTEX ocorreu logo após o pico de acetato. Quando há uma grande quantidade de acetato no meio os microrganismos priorizam ainda mais a degradação deste composto, fazendo com que a taxa de biodegradação dos BTEX diminua e quantidade destes aromáticos no meio aumente.

Somente após 29 meses, quando as concentrações de acetato diminuíram para valores próximos de  $1,5\text{mg.L}^{-1}$ , é que os valores de BTEX começaram a cair, portanto neste experimento somente após a exaustão do acetato é que os microrganismos priorizaram a degradação dos BTEX.

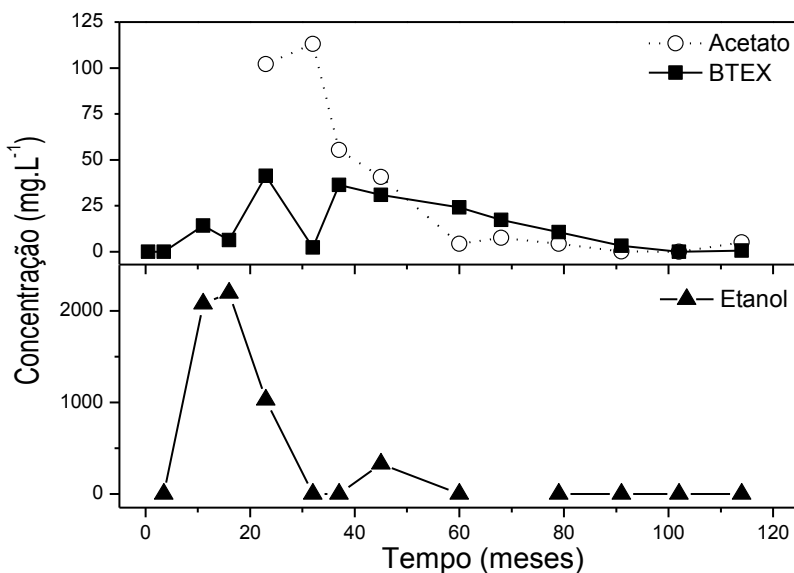


Figura 19 - Concentrações de acetato, BTEX e etanol ao longo do tempo no nível 2 metros do poço P4 na área E24.

No experimento E24 é ainda mais visível a degradação preferencial do biocombustível. Uma vez que as concentrações de etanol foram medidas é possível observar que somente após a exaustão do etanol, é que a degradação dos BTEX se torna mais acentuada (LAWRENCE et al., 2009; CORSEUIL et al., 2011).

A medição de acetato neste experimento iniciou apenas após os 23 meses, e assim como no B20, o acetato foi oriundo principalmente da

degradação do biocombustível, neste caso o etanol. O comportamento dos picos nos valores de BTEX também foram similares ao B20, pois ocorreram logo após compostos de mais fácil biodegradação estarem presentes em grande quantidade no meio. Foi o que aconteceu aos 23 meses e 37 meses, em que os microrganismos priorizaram ainda mais a degradação do etanol e acetato respectivamente. Assim como no B20, a presença de acetato no meio retardou a degradação dos BTEX, que se torna mais representativa somente após à queda nas concentrações de acetato.

Enquanto o comportamento de acetato ao longo do tempo é similar em ambos os experimentos, em relação aos valores nas concentrações de acetato B20 e E24 apresentam grande diferença. Para a área onde foi liberado o B20, as máximas concentrações de acetato não chegam a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , já para a área do E24 os valores de acetato chegaram a ser superiores a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  no período anterior aos 40 meses. Tais valores podem ser explicados devido à alta solubilidade do etanol, que o deixa mais biodisponível para o ataque dos microrganismos, permitindo que o etanol seja mais facilmente biodegradado em relação ao biodiesel.

#### 4.4. ACÚMULO DE ACETATO NO MEIO

O acetato é produto intermediário da degradação de compostos orgânicos, como hidrocarbonetos aromáticos, etanol e biodiesel. O acetato é formado na etapa chamada de acetogênese, e se acumulado em grande quantidade no meio pode além de restringir termodinamicamente as etapas seguintes de biodegradação, reduzir o pH no meio e assim inibir o crescimento do microrganismos que degradariam os contaminantes. Segundo Lasko et al., (1997) e Sun et al., (1993), mesmo que o acúmulo de acetato não reduza o pH abaixo de 7, algumas bactérias podem ter a produção de proteínas e o crescimento afetados com concentrações de acetato acima de  $2400 \text{ mg.L}^{-1}$ . No entanto já foi visto nas Figura 18 e Figura 19 que as concentrações de acetato não foram superiores à  $125 \text{ mg.L}^{-1}$  em nenhum dos experimentos.

Como citado no capítulo Materias e Métodos, para estimar a quantidade total de acetato produzido, utilizou-se a metodologia de Chiaranda (2011). Com os valores obtidos construiu-se os gráficos das Figura 20 e Figura 21.

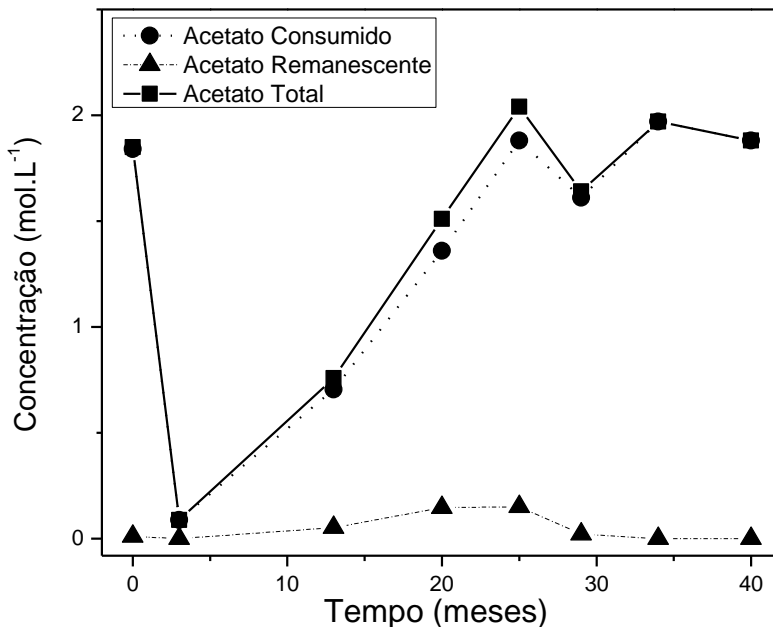


Figura 20 - Quantidade de acetato consumido, remanescente e total no nível 2 metros do poço PM09 na área B20.

Na área experimental B20 observa-se que o acetato produzido na degradação do biodiesel não acumula no meio, uma vez que os valores medidos na água subterrânea (acetato remanescente) são bem inferiores aos valores de acetato consumido. Este comportamento mostra que o acetato produzido nas etapas iniciais de degradação do biodiesel tem sido convertido nas etapas posteriores, como metanogênese por exemplo.

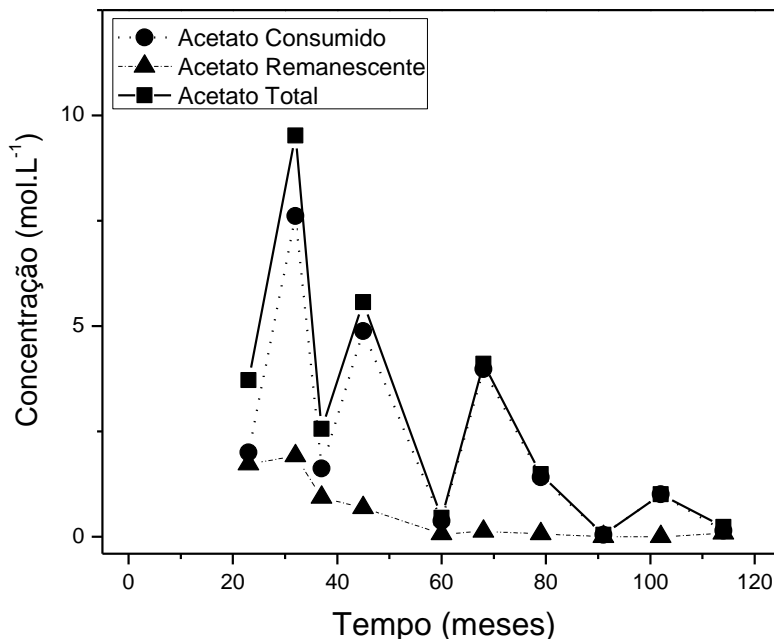


Figura 21 - Quantidade de acetato consumido, remanescente e total no nível 2 metros do poço P4 na área E24.

O mesmo comportamento do B20 não pôde ser observado durante todo o período do E24; em determinados pontos, 23 e 37 meses por exemplo, a quantidade de acetato consumido e remanescente foi muito próxima. Isto indica que o acetato produzido durante a degradação do etanol nestes períodos não estava sendo totalmente convertido à  $H_2$ ,  $CO_2$ , e  $CH_4$ , ocasionando o acúmulo de acetato no meio. Como já discutido neste trabalho, além de aumentar a acidez, a alta concentração de acetato no meio retardou a degradação dos BTEX, e permitiu que estes compostos migrassem mais nesta área (E24) do que no experimento B20.

## 5. CONCLUSÃO

De maneira geral ambos os experimentos apresentaram comportamentos semelhantes à literatura, mesmo a ocorrência da metanogênese em ambientes mais ácidos já foi relatada anteriormente em outros estudos. Tanto no B20 como no E24, observou-se uma degradação preferencial dos biocombustíveis em relação aos compostos monoaromáticos. No experimento onde foi liberada a mistura B20, enquanto ocorria a degradação do biodiesel, a taxa de dissolução dos BTEX foi maior que a taxa de biodegradação destes compostos. Mesmo comportamento foi observado no experimento do E24, enquanto houve presença de etanol no meio, os BTEX apresentaram uma dissolução maior do que a degradação.

Tanto no B20 como no E24, nos momentos que houve uma grande concentração de compostos facilmente degradados no meio, como acetato por exemplo, os microrganismos priorizaram ainda mais a degradação destes compostos. Essa prioridade ocasionou uma redução da taxa de biodegradação dos monoaromáticos, proporcionando um pico na concentração destes compostos na água subterrânea. A degradação dos BTEX, tanto no E24 como no B20, só se tornaram representativas após a remoção do acetato no meio.

A alta solubilidade do etanol e seu rápido particionamento para a água, permitiu que ele fosse mais biodisponível ao ataque das bactérias do que o biodiesel. Esta biodisponibilidade fez com que a concentração de acetato na área E24 fosse muito superior às concentrações de acetato no B20. Ademais na área experimental E24 em determinados momentos o acetato parece ter acumulado no meio, comportamento não observado no B20. Além de altos valores de acetato, a concentração dos BTEX no E24 também foi muito superior às concentrações apresentadas no B20, e pode também ter relação com a biodisponibilidade do etanol.

Mesmo com a velocidade da água subterrânea sendo inferior no experimento E24, o fato de o etanol se comportar como uma fonte móvel e não como uma fonte fixa como o biodiesel, permitiu que os monoaromáticos alcançassem distâncias muito superiores às distâncias alcançadas pelos BTEX no experimento B20.

Uma vez que os BTEX apresentaram concentrações maiores e migraram mais no experimento contendo etanol (E24) do que no experimento contendo biodiesel (B20), concluiu-se que um acidente subsuperficial com uma mistura de combustíveis contendo etanol, necessitará de uma maior atenção no monitoramento e remediação da área contaminada. Além disto a área de influência será maior em um

acidente contendo a mistura etanol/gasolina do que no caso de um acidente contendo mistura entre biodiesel e combustíveis fósseis.



## RECOMENDAÇÕES

- Continuar o monitoramento da área B20 e observar o comportamento nos valores de BTEX afim de comparar a cinética de degradação destes compostos na presença do etanol e do biodiesel, quando misturados a combustíveis fósseis;
- Investigar mais profundamente ambas as áreas experimentais com foco na termodinâmica, e avaliar até onde as concentrações de acetato e hidrogênio no meio podem retardar ou contribuir para os processos de degradação;
- Caracterizar e quantificar os microrganismos presente em áreas contaminadas por misturas biodiesel/diesel e gasolina/etanol, e verificar a influência dos biocombustíveis e do acetato no aumento da biomassa microbiana no meio. áreas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFCEE - AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE. **Handbook for Remediation of Petroleum-Contaminated Sites (A Risk-Based Strategy)**. Technology Transfer Division, Brooks AFB, Texas, April 1998, 285p.

ALEXANDER, M. Biodegradation and Bioremediation. Academic Press, San Diego, California, 1994, 302 p.

ALVAREZ, P. J. J.; HUNT, C. S. The effect of fuel alcohol on monoaromatic hydrocarbon biodegradation and natural attenuation. *Revista Latinoamericana de Microbiologia*, v.44,n.2, p.83-104, 2002.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Dados Anuais sobre o Desempenho dos setores de petróleo e de gás natural brasileiros. **Anuário Estatístico 2011**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 26 fevereiro 2012.

AQUINO, S. F; CHERNICHARO, C.A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol.10, no.2, p. 152-161, 2005.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.9, p.363-378, 2005.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2010, 260 p.

CHAPELLE, F. H. **Ground-Water Microbiology & Geochemistry**. 1 ed. South Carolina: John Wiley & Sons, 1993. 424p.

CHERNICHARO, C.A. L. **Reatores Anaeróbios**. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 1997. 379p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias).

CHIARANDA, H.S. **Alterações biogeoquímicas em águas subterrâneas impactadas por biodiesel de soja e misturas de**

**diesel/biodiesel (B20)**. 2011. 221f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CHRISTENSEN, T.H.; BJERG, P.L.; BANWART, S.A.; JAKOBSEN, R.H.; ALBRECHTSEN, G.H.-J. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 45, p. 165-341, 2000.

CNPE - CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Resolução Nº 6, de 16 de setembro de 2009.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 396, 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.

CORSEUIL, H.X., HUNT, C.S., SANTOS, R.C.F., et al. The influence of gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTEX biodegradation. **Water Research**, v.32,n.7, p.2065-2072, Jul. 1998.

CORSEUIL, H.X., FERNANDES, M. Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.4, n.1 e 2, p.71-75, 1999.

CORSEUIL, H.X., KAIPPER, B.I.A., FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, v.38, n.6, p.1449-1456, 2004.

CORSEUIL, H.X., MONIER, A.L., FERNANDES, M., SCHENEIDER, M.R., NUNES, C.C., ROSARIO, M. and ALVAREZ, P.J.J. 2011. BTEX Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release: Geochemical Footprint and Thermodynamic Constraints on Natural Attenuation. **Environmental Science and Technology**. v.45, n.8, p. 3422-3429, 2011.

DEMELLO, J. A., et al. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study, **Marine Pollution Bulletin**, v.54, p.894-904, 2007.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oms/models/biodsl.htm>>. Acesso em: 22 junho 2011.

EN590. **European Standard – Specification for automotive diesel**, 2009. Disponível em: <<http://en590.org>>. Acesso em: 19 março 2012.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina**, 1997. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1997.

FERNANDES, M. **Atenuação da Contaminação de Aquífero submetido a derramamento de gasolina**. 2002. 212 f. Tese (Doutorado) - Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

GOMES, A. P. N. **Biodegradação de biodiesel de soja, mamona e hidrocarbonetos monoaromáticos em ambientes aquáticos**. Florianópolis. 2008. 102p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

HEAD, I. M.; JONES, D. M.; LARTER, S. Review article Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil, **Nature**, v.426, p.244-352, 2003.

HEIDER, J.; FUCHS, G. Microbial Anaerobic Aromatic Metabolism, **Anaerobe**, v.3, p.1- 22, 1997.

KAIPPER. B. I. A. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados por Óleo Diesel**. 2003. 179p. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

LAPINSKIENĖ, A.; MARTINKUS, P. Research on Anaerobic Biodegradation of Fats, Biodiesel Fuel and Diesel Fuel in Soil Medium, **Environmental Research, Engineering and Management**, v.1, n.39, p.30-37, 2007.

LAWRENCE, A.; JONSSON, S.; BÖRJESSON, G. Ethanol, BTEX and microbial community interactions in E-blend contaminated soil slurry, **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, ed. 6, p. 654-666, 2009.

LOVLEY, D. R. Cleaning up with genomics: Applying Molecular Biology to Bioremediation, **Nature Reviews Microbiology**, v.1, p.35-44, 2003.

MACKAY, D.M; DE SIEYES R.N; EINARSON, M.D. et al. Impact of ethanol on the natural attenuation of MTBE in a normally sulfate-reducing aquifer. **Environmental Science and Technology**, v.41, n.6, p.2015-2021, fevereiro 2007.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Portaria nº 678, 31 de novembro de 2012. Fixa em vinte por cento o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina, a partir de zero hora do dia 1º de outubro de 2011

MARIANO, A. P. et al. Biodegradability of diesel and biodiesel blends, **African Journal of Biotechnology**, v.7, p.1323-1328, 2008.

McCARTY, P. L. Energetics and bacterial growth. Presented at the 5<sup>th</sup> Rudolf Research Conference, Rutgers, the State University, New Brunswick, NJ. 1969.

MUDGE, S. M.; PEREIRA, G. M. Stimulating the Biodegradation of Crude Oil with Biodiesel Preliminary Results, **Spill Science & Technology Bulletin**, v.5, p.353-355, 1999.

MUYZER, G.; STAMS, A. J. M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria, **Nature Reviews Microbiology**, v.6, p.441-454, 2008.

NETTO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BARIK, J. Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

NUNES, C. C., CORSEUIL, H. X., A importância da biodegradação anaeróbica em aquíferos impactados por gasolina e etanol. **Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Campo Grande, 2005.

NUNES, C. C. **Dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol**. 2006. 244 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

OWSIANIAK, M. et al. Biodegradation of diesel/biodiesel blends by a consortium of hydrocarbon degraders: Effect of the type of blend and the addition of biosurfactants, **Bioresource Technology**, v.100, p.1497-1500, 2009.

PARENTE, E. J. S. **BIODIESEL: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68 p.

PASQUALINO, J. C.; MONTANÉ, D.; SALVADÓ, J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels, **Biomass and Bioenergy**, v.30, p.874-879, 2006.

POWERS, Susan et al. The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 1, p. 79-123, 2001.

PRINCE, R. C.; HAITMANEK, C.; LEE, C. C. The primary aerobic biodegradation of biodiesel B20, **Chemosphere**, v.71, p.1446-1451, 2008.

SCHLEICHER, T. et al. Microbiological stability of biodiesel–diesel-mixtures, **Bioresource Technology**, v.100, p.724-730, 2009.

SCHNEIDER, M. R., CORSEUIL, H. X., SILVEIRA. Intemperismo da gasolina com etanol em sistemas subsuperficiais. **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Campo Grande, 2005.

SILVA, S.T. Aspectos jurídicos da proteção das águas subterrâneas. **Revista de Direito Ambiental**, São Paulo, v. 32, p. 159-182, out./dez. 2003.

SOARES, Inês et al. Denitrification in laboratory sand colimns: carbono regime, gas accumulation and hydraulic properties. **Water Research**, v. 25, p. 325-332, 1991.

TOXNET – Toxicology Data Network. **Harzadous Substances Data Bank (HSDB)**, 2009. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>>. Acesso em 25 junho 2011.

UNITED STATES ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Office of Underground Storage Tanks (OUST). Disponível em <<http://www.epa.gov/swerust1/cat/camarchv.htm>>. Acesso em: 26 fevereiro 2012.

WIEDEMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H; MILLER, R.N; HANSEN, J.E. **Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuels contamination dissolved in groundwater**. Air Force Center for Environmental Excellence. Technology Transfer Division. Texas: Brooks Air Force Base. v. 1,295p. 1999.

WORLDWATCH INSTITUTE. **Biofuels for transport**: global potential and implications for sustainable energy and agriculture. 1 ed. Londres: Earthscan, 2007. 452p.

ZHANG, X. et al. Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment, **Transactions of ASAE**, v.41, p.1423-1430, 1998.